

CONFÉRENCES  
SUR  
QUELQUES THEMES CHOISIS  
DE LA  
**CHIMIE PHYSIQUE**  
PURE ET APPLIQUÉE

Faites à l'Université de Paris  
DU 6 AU 13 MARS 1911

PAR  
**SVANTE ARRHÉNIUS**  
Directeur de l'Institut Nobel scientifique, à Stockholm

- -

---

PARIS  
LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN & FILS  
LIBRAIRES DE S. M. LE ROI DE SUÈDE  
6, rue de la Sorbonne, 6

1912



# LA THÉORIE MOLÉCULAIRE <sup>(1)</sup>

---

## INTRODUCTION

Dans ces conférences, que j'ai eu le grand honneur de faire dans cette illustre Université, dont la célébrité dépasse, depuis le moyen-âge, celle des autres Universités du monde entier, j'aurai l'occasion de prononcer à différentes reprises le nom du grand maître de la science physico-chimique moderne, Jacques-Henri Van't Hoff.

J'ai eu le triste sort de porter à mes collègues parisiens la nouvelle de la mort de notre excellent confrère. Comme la plupart des grands hommes, Van't Hoff montra son rare talent dès sa jeunesse. Né à Rotterdam, le 30 août 1852, il fréquenta l'école moderne et n'apprit pas les langues anciennes, ce qui l'empêcha d'être admis à l'Université hollandaise. En conséquence, il entra à l'Ecole Polytechnique de Delft et fit des études si remarquables que l'on recommanda au gouvernement d'admettre le jeune étudiant à l'Université, en le dispensant des études des langues classiques. Après un temps exceptionnellement bref, il fut reçu docteur ès sciences à Utrecht. Il publia alors son célèbre mémoire sur la direction des valences du

(1) Conférence faite à la Sorbonne le 6 mars 1911.

carbone dans l'espace. Il fit aussi des études chimiques à Leyde, à Bonn chez Kékulé, et à Paris chez Wurtz. Il parlait avec plaisir de ses études au laboratoire de Wurtz, et il se servait de préférence de la langue française dans ses mémoires scientifiques avant qu'il ne se fixât en Allemagne. Son activité pour le développement de la chimie physique atteint à son maximum quand il publia ses *Etudes de dynamique chimique* (1884) et sa *Théorie des solutions* (1885). A vingt-quatre ans, il était nommé professeur à l'école vétérinaire d'Utrecht, et deux ans après il était appelé comme premier professeur de chimie à la nouvelle Université libre d'Amsterdam, où il formait, avec le physicien J.-D. van der Waals et le botaniste Hugo de Vries, un trio resplendissant, presque sans égal dans le monde scientifique. Ses œuvres magistrales attiraient l'attention du monde entier, et le célèbre chef de bureau de l'enseignement supérieur au ministère de l'Instruction publique de Berlin, Althoff, l'appela à Berlin pour succéder au physicien renommé Kundt. Van't Hoff n'accepta pas cette proposition, Althoff fit alors créer une nouvelle position académique pour le célèbre chimiste hollandais, qui, de cette manière, était attaché à l'Académie des sciences et à l'Université de Berlin. Dans sa nouvelle situation, il consacra ses efforts à élucider le problème des dépôts salins des anciennes mers desséchées, problème de la plus grande importance pour l'État prussien qui possède d'énormes mines de sel. Il y a maintenant environ quatre années qu'il fut atteint d'une pleurésie à laquelle il n'attacha pas grande importance, mais qui se transforma en une tuberculose pulmonaire qui causa sa mort le 1<sup>er</sup> mars dernier. Pendant ces années de maladie, il acheva son œuvre sur les dépôts de sels marins et commença une nouvelle série de recherches sur les

réactions chimiques réversibles provoquées par les ferments organiques. Par malheur, il n'eut que le temps de commencer ces études sur lesquelles il publia un premier mémoire l'année passée.

Pendant les vingt-sept années qui sont écoulées depuis la publication des *Etudes de dynamique chimique*, la physico-chimie a gagné beaucoup de forces jeunes et enthousiastes qui feront tout pour continuer les travaux du grand maître défunt.

.\*.\*

J'aurai le grand honneur de vous parler de quelques problèmes actuels de la physico-chimie. Par conséquent, j'essaierai d'éviter les récits des faits ou idées bien connues, par exemple des recherches expérimentales ou des exposés théoriques de vos excellents professeurs. Mais pour la clarté, il sera quelquefois nécessaire de dire quelques mots sur des questions scientifiques que mes honorés collègues ont déjà exposées beaucoup mieux dans cet amphithéâtre. Je dois donc faire appel à votre indulgence pour une double raison. D'une part, je suis forcé de vous rappeler des choses que vous connaissez peut-être mieux que moi, et d'autre part, je dois m'arrêter si brièvement à ces questions, qu'il m'est impossible de leur donner une place aussi grande qu'elles le méritent.

## LA THÉORIE MOLÉCULAIRE

Il y a peu de doctrines qui présentent autant d'intérêt, au point de vue historique, que la théorie moléculaire. Enoncée dans l'antiquité par Leucippe et Démocrite, elle a, à différentes reprises, passé par les états les plus différents, elle a été estimée comme

la vérité certaine, elle a été dédaignée comme une image grossièrement matérialiste. L'empirisme professait la doctrine que la matière consiste en atomes indivisibles et indistinguibles qui se meuvent dans l'espace. Démocrite avait les mêmes idées. Tous les phénomènes dépendent de la collision, du contact et de la séparation des atomes. Ils sont de différentes formes et grandeurs.

Ces idées étaient violemment combattues par l'école des philosophes idéalistes à Athènes, de Platon et d'Aristote, plus tard regardés comme les grands maîtres de la science, ils ont, par leurs doctrines, en effet, comme dit Berthelot, empêché le progrès de la chimie pour une part énorme. Pourtant, au commencement des temps modernes nous trouvons chez Gassendi, chez Descartes et chez Newton à peu près les mêmes idées que chez Démocrite. La chimie moderne n'était pas encore née. On attribuait toutes sortes de formes, de grandeurs et de mouvements aux atomes, qui persistaient seulement comme un concept philosophique assez naïf. Il était réservé à Dalton de donner un contenu chimique à la doctrine atomistique. Pour lui, le mouvement des atomes était d'un intérêt secondaire. Cette partie physique de l'hypothèse atomique fut développée par Daniel Bernoulli dans un mémoire intéressant (de 1738), qui contient le noyau de la théorie cinétique des gaz. Descartes a déjà exprimé l'opinion que la chaleur résulte du mouvement des particules corpusculaires. Bernoulli a énoncé la même opinion d'une façon plus précise. Selon lui, la quantité de chaleur contenue dans l'air est proportionnelle à son élasticité.

Mais la grande période de développement de l'idée atomistique, ou plutôt moléculaire, ne vient qu'après l'introduction de la théorie mécanique de la chaleur,

au milieu du dernier siècle. Les grands maîtres de cette théorie, Joule, Clausius, Maxwell dérivèrent, par un calcul ingénieux, avec un merveilleux succès, un grand nombre des propriétés des gaz de leur mouvement. Il faut aussi citer Waterston qui, en 1845, douze ans avant Clausius, a donné une théorie détaillée des propriétés des gaz, mais qui fut oubliée et mise à la lumière par lord Rayleigh à peu près un demi-siècle plus tard.

L'autorité des promoteurs de cette théorie, si naturelle et si attrayante qu'elle s'était présentée déjà aux philosophes de l'antiquité, était si grande, que l'on regardait cette théorie comme une partie intégrante de la thermodynamique, la création superbe de l'immortel Sadi Carnot, elle était donc regardée comme la pure vérité. De l'autre côté, les chimistes déterminaient les positions relatives des atomes dans les molécules et construisaient des formules donnant pour ainsi dire toute la topographie des molécules. Il ne manquait pas d'opposants, par exemple le génie un peu colérique de Kolbe, mais enfin la victoire était complète et triomphait dans la construction des formules chimiques dans l'espace par Van't Hoff et Le Bel. Encore plus grande devenait la portée de cette théorie, quand Van't Hoff énonçait l'hypothèse, qui s'est depuis montrée si féconde, que les substances dissoutes possèdent toutes les propriétés des gaz, hypothèse dont on trouve les premières traces développées dans un mémoire de Gay-Lussac (1839), qui pourtant ne considérait pas le côté quantitatif de la question.

Van't Hoff était en réalité atoniste, mais aussi très circonspect. Il déclara verbalement qu'il ne voulait pas rattacher son hypothèse à celle du mouvement des molécules, proposée par les partisans de la théorie

cinétique des gaz. Pourtant les physico-chimistes qui acceptaient ses idées suivirent en général cette voie naturelle, et Boltzmann et van der Waals se prononcèrent pour l'interprétation cinétique des faits exposés par Van't Hoff. A cette époque, une réaction prononcée se fit sentir. On pouvait en effet déduire un grand nombre des propriétés de la matière sans recourir à une représentation cinétique par la méthode dite thermodynamique développée par Willard Gibbs, Helmholtz, Planck, Duhem et autres maîtres de la physique théorique moderne. La théorie cinétique n'était pas en réalité très maniable et par là elle perdait une grande partie de son utilité. Boltzmann la revivifiait en la réduisant à une application de la théorie des probabilités, et cette théorie a trouvé une application élégante dans la deduction des lois de la radiation.

Pourtant, les chimistes étaient relativement insensibles à ce progrès remarquable. La théorie prétendait pouvoir calculer la grandeur des molécules, mais le calcul était assez indirect et elle conduisait à des résultats assez différents, variant de deux jusqu'à cent trillions de molécules dans un masse gazeuse d'un centimètre cube à 0° et à la pression atmosphérique. Le nombre le plus probable était environ vingt trillions ( $10^{16}$ ). A cette époque, une réaction se fit sentir. Un philosophe et théoricien tchèque, Wald, publia une analyse philosophique sur la vraie signification des lois de Dalton concernant la composition constante et les proportions multiples dans la composition des produits chimiques. Il émit l'opinion que les produits industriels ont une composition constante parce que les industriels regardent la composition constante comme un signe de la pureté et par suite traitent leurs produits jusqu'à ce qu'ils présentent



cette constance. L'objection, que les produits de la nature possèdent aussi en général une composition constante, était repoussée par l'assertion que la nature travaille à peu près de la même manière que les industriels, spécialement avec des recristallisations perfectionnées.

Cette idée n'aurait probablement pas eu beaucoup de succès s'il n'eût pas existé une autre tendance, qui se faisait sentir à la même époque, de purifier la thermodynamique autant que possible de toute trace d'hypothèses accessoires. Une nouvelle exposition des résultats scientifiques dans ce domaine fut donnée d'après une méthode que l'on appelle énergétique. Le théorème central de cette doctrine énergétique, inaugurée par Helm en 1887, dit que toute quantité d'énergie est le produit de deux facteurs, l'un appelé intensité (ou potentiel), l'autre dit capacité.

Ostwald accepta ces idées, qu'il a choisies comme base dans son exposé de la thermodynamique *Traité de chimie générale* (t. II, Leipzig, 1893). Mais la plus grande sensation fut produite par une conférence faite par Ostwald à la réunion des naturalistes allemands à Lubeck, en 1895, sur « la démolition du matérialisme scientifique ». Un grand nombre de philosophes idéalistes et de théologiens furent attirés par le titre sensationnel et accoururent pour appuyer ce mouvement Boltzmann, de son côté, écrivit une critique satirique et décisive dans les *Annales de physique*.

Mais Ostwald ne se rendait pas si aisément. Appelé à Londres pour faire une des conférences consacrées à la mémoire de Faraday, il exposait à l'auditoire étonné, qui avait espéré apprendre quelque chose sur les phénomènes catalytiques, que les lois de Dalton pouvaient être expliquées sans l'aide de la théorie moléculaire (1904),

A cette époque, les premières recherches sur la limite de la charge électrique, exécutées déjà sur une échelle assez grande par sir J.-J. Thomson et ses élèves, M. Townsend et M. Wilson, avaient conduit à une valeur d'environ  $3 \cdot 10^{-10}$  unités électro-statiques (U.S.) M. Planck avait, en 1901, donné ses importants calculs théoriques qui conduisirent à une valeur de  $4.7 \cdot 10^{-10}$  U.S. Cette correspondance était d'un tout autre ordre que celle qui avait été atteinte à l'aide de la théorie cinétique des gaz. Cette valeur correspond à un nombre de  $N = 43 \cdot 10^{18}$  par cc ou  $N = 963000 \cdot 10^{18}$  par molécule-gramme, qui s'accorde assez bien avec le nombre moyen d'environ  $20 \cdot 10^{18}$  pour le nombre de molécules dans un centimètre cube aux conditions normales, trouvé auparavant. C'est cette détermination absolument indépendante qui a vaincu complètement l'opposition faite à la théorie moléculaire. On a continué dans cette voie si pleine de promesses et vous voyez sur le tableau ci-après les différentes grandeurs que l'on a trouvées. Peut-être admirait-on plus spécialement les travaux de Rutherford et Geiger en Angleterre, et de Regener en Allemagne, qui comptaient le nombre de particules  $\sigma$  émises par une préparation radioactive, en comptant le nombre de scintillations qu'elles produisaient sur un écran au sulfure de zinc. Un électromètre donnait la quantité d'électricité correspondante. La charge électrique de chaque particule  $\sigma$  se montra en réalité le double de celle, écrite dans le tableau, qui coïncide presque absolument avec la valeur théorique donnée par M. Planck. On supposait donc que la particule  $\sigma$  consiste en un atome d'hélium, portant deux charges unités, comme un ion bivalent, par exemple Ca ou Ba, cette assertion est assez naturelle, parce que l'hélium a une valence zéro, et la valence change généralement par

nombres pairs, par conséquent l'hélium ionisé instable doit avoir une charge électrique de deux unités. Vous voyez combien peu les différentes déterminations exécutées dans les années 1908 et 1909 s'écartent de la moyenne 4,54. On croyait donc être absolument sûr que l'on avait trouvé la vérité.

<i>Charge minima</i>		<i>e</i> 10 <sup>10</sup>
H. v. Helmholtz, Richarz	1890	1,29
H.-A. Lorentz, G.-J. Stoney	1890	1,20-6,1
J.-S. Townsend	1898	1,2-1,5
R.-F. Latley	(1909)	»
J.-J. Thomson	1898-99	6,5-6,8 (6,0-8,4)
M. Planck	1901	1,60
E. Bauer, M. Mounin	(1909)	5,55
J. Nahl	1902	2
J.-J. Thomson	1903	3,4 (3,3-3,5)
H. A. Wilson	1903	3,1 (2,0-4,4)
H. Pellat	1907	2,46-6,9
K. Przibram	1907	3,8 (1,7-6,2)
R.-H. Millikan, L. Begeman	1908	1,03 (3,66-4,37)
E. Rutherford, H. Geiger	1908	1,65 (1,15-3,5)
E. Regener	1908	1,79
R. Tabor, R.-F. Latley	1909	1,47 (3,13-5,74)
A. Alexetew, M. Malikow	1909	1,5 (3,0-6,3)
F. Ehrenhaft	1909	1,46-4,68
G. Moreau	1909	1,3 (4,1-4,8)
M. de Broglie	1909	1,5
J. Perrin	1909	1,11 4,05 4,50
R.-A. Millikan	1910	4,66
F. Ehrenhaft	1910	0,8-12,4 (P) 0,9-26,7 (Ag) 0,5-9,6 (Au) 0,5-28,9 (P)
K. Przibram	1910	3,45 (O) 1,2 (Au) 4,15 (HCl) 4,7 (P)

Par bonheur, une autre méthode différente de la méthode électrique fut trouvée. C'était le mouvement

brownien qui, d'après les recherches de Regnault, Wiener, Exner, Renard et Gouy, avait été trouvé si conforme au mouvement supposé des molécules, qu'il était appelé le mouvement moléculaire brownien. Ce mouvement de petites particules de l'ordre de grandeur de 0,001 millimètre avait été découvert par un botaniste anglais, R. Brown (1827). Son étude fut reprise dans ces cinq dernières années quand l'intérêt pour les solutions colloïdales s'accrut à un haut degré et alors que l'on avait construit l'ultra-microscope pour l'observation de petites particules qui ne sont pas visibles avec le microscope ordinaire. La théorie de ce mouvement fut donnée par MM. Einstein et de Smoluchowski. M. Svedberg montra que ce mouvement est de l'ordre de grandeur qu'exige la théorie cinétique pour des molécules de la grandeur des particules observées.

Cette découverte fit une si grande impression sur M. Ostwald, qu'il concéda qu'après tout la matière n'est pas continue mais divisée en des particules distinctes qui correspondent aux molécules.

Mais il était réservé à M. Perrin (1) de tirer les conséquences extrêmement importantes d'un examen approfondi des propriétés de ces petites particules. Vous connaissez sans doute ce travail magistral exécuté avec une « élégance gallique », qui attire l'admiration de tous. La distribution des particules sous l'influence de la pesanteur — analogue à l'augmentation de la densité de l'air de haut en bas dans l'atmosphère — lui donna une valeur de  $N$  égale à  $70,5 \cdot 10^{22}$  pour une molécule-gramme. Le mouvement brownien lui-même donnait le nombre très voisin

(1) Voir les articles de M. Jean Perrin, dans la *Revue du mois*. La discontinuité de la matière t. I, p. 323, peut-on peser un atome avec précision ? t. VI, p. 514.

$71,5 \cdot 10^{12}$  et enfin il put déterminer  $N$  à l'aide de la rotation des petites particules en utilisant une formule de M. Einstein. Il trouvait ainsi  $N = 6,5 \cdot 10^{12}$ . Ces trois déterminations donnent maintenant la valeur la plus sûre et la plus indiscutable du nombre  $N$  — et après les expériences récentes de MM. Ehrenhaft et Przibiam, nous nous félicitons d'avoir ces mesures immédiates sur le mouvement des molécules.

Il y a encore une autre détermination dans ce domaine, que je regarde comme étant d'une rare importance. Maintenant, nous savons grâce aux travaux de M. Perrin, que les particules suspendues se comportent comme le demande la théorie cinétique pour les molécules des gaz. Les molécules des solutions se meuvent probablement d'une manière analogue, mais, comme nous venons de le voir, Van't Hoff ne voulut pas rattacher sa théorie des solutions étendues à une hypothèse si incertaine. Par bonheur, M. Svedberg a comblé cette lacune. On sait que les transformations moléculaires ne procèdent pas uniformément. Cela est vrai aussi pour l'émission des particules  $\alpha$ . M. Regener avait vérifié une formule déduite de la théorie des probabilités par von Schweidler, qui trouvait que l'écart relatif  $d$  (en pour cent) du nombre moyen  $n$  par seconde est inversement proportionnel à  $\sqrt{n}$ . M. Svedberg a refait une détermination avec un échantillon de polonium précipité sur une plaque de cuivre et trouva  $d = 42,3 \text{ } 0/0$ , au lieu de  $42,8 \text{ } 0/0$ , calculé d'après la formule de v. Schweidler,  $n$  étant  $0,559$  par seconde.

Ensuite, il raisonna de la manière suivante. Dans un volume donné d'une solution, le nombre des molécules de substance dissoute n'est pas constant à cause du mouvement moléculaire. M. de Smoluchowski a donné une formule qui permet de calculer, en pour

cent du nombre moyen, l'écart  $d_1$  provenant de cette origine. Si maintenant un sel radioactif, comme le chlorure de polonium, est dissous dans de l'eau et si on observe le nombre de particules  $\sigma$  produites par seconde, le nombre observé doit donner un certain écart  $D$  du nombre moyen  $n$  et cet écart doit être  $D = \sqrt{d^2 + d_1^2}$  ou  $d$  et  $d_1$  sont les écarts calculés d'après les formules de von Schweidler et de Smoluchowski. Il trouva les nombres suivants

$n$	= 0,476	0,349	0,224	particules par seconde
$D_{obs}$	= 55,3	71,5	83,4	0/0
$D_{calc}$	= 58,9	68,8	80,5	—
$d_{calc}$	= 46,4	54,1	67,6	—

L'observation était exécutée de telle manière qu'une goutte de solution de chlorure de polonium était mise sous un écran translucide recouvert de sulfure de zinc, qui se regardait sous un microscope. Les particules  $\sigma$  viennent d'une partie de la solution qui a une profondeur de 0,05 millimètre. La goutte est beaucoup plus grande et en conséquence la formule de de Smoluchowski est applicable.

L'accord des nombres  $D$  calculés avec les nombres observés est très satisfaisant. D'un autre côté, la différence entre  $D$  et  $d$ , qui serait valable pour des molécules immobiles, par exemple fixés sur une plaque de cuivre, est assez grande pour que l'on puisse conclure avec certitude que les molécules dissoutes (ici probablement les ions) se meuvent ainsi que le demande la théorie cinétique.

D'après cela, il ne semble pas possible de douter que la théorie moléculaire entrevue par les philosophes de l'antiquité, un Leucippe, un Démocrite, ait atteint la vérité, tout au moins dans l'essentiel.

Mais revenons maintenant aux déterminations de la charge électrique minima. Toutes les mesures exécutées avant 1910 se rapportent à des moyennes prises pour un grand nombre de particules. Ou l'on a mesuré le mouvement d'un brouillard consistant en un grand nombre de particules, ou la charge totale d'un grand nombre de particules  $\sigma$ , ou bien on a déterminé le mouvement de simples particules dans un champ électrique et calculé la charge de cette particule. On a réuni ensuite les mesures isolées en une moyenne valable pour un grand nombre (Ehrenhaft, de Broglie).

M. Millikan publia les valeurs isolées pour des gouttes chargées tombant dans un champ électrique. Il trouva que la charge variait entre les larges limites  $8,6 \cdot 10^{-10}$  et  $29,8 \cdot 10^{-10}$ . Il rassembla les valeurs dans des groupes, dans un premier, la charge minima double, variait de 8,6 à 10,1, dans un autre, la charge triple variait de 13,5 à 14, dans un troisième, la charge quadruple variait de 17,5 à 19,1. Les charges quintuples variaient de 22,5 à 24,1, la charge sextuple de 26,9 à 28,8. Il y a évidemment certaines charges qui sont les plus fréquentes et qui sont des multiples de la charge minima, qu'il déterminait à  $4,66 \cdot 10^{-10}$ . Pourtant les groupes ne sont pas bien distincts, et, pour cette raison, M. Ehrenhaft a soumis les conclusions de M. Millikan à une critique sévère.

Ces recherches furent exécutées sur une échelle beaucoup plus grande par M. Ehrenhaft et M. Przibram, à Vienne, qui ont fait plusieurs milliers d'expériences. M. Ehrenhaft trouva, en excluant les valeurs si petites que l'on pouvait douter de leur réalité, pour des petites particules métalliques produites par évaporation dans l'arc électrique ou pour les gouttelettes formées dans de l'air humide en contact avec du phosphore jaune, les nombres suivants

Pour platine,	charge minima	0,9 jusqu'à	12,4
— argent,	— —	0,9 —	26,7
— or,	— —	0,5 —	9,6
— phosphore,	— —	0,5 —	28,9

Il y avait donc des charges très inférieures à celles calculées d'après les valeurs moyennes, la charge minima d'une particule séparée peut n'être que la cinquième partie ( $0,9 \cdot 10^{-10}$ ) de celle ( $4,5 \cdot 10^{-10}$ ) regardée comme la plus probable d'après les mesures antérieures. Il y a toutes sortes de charges depuis ce minimum, jusqu'au sextuple de la charge minima moyenne.

M. Ehrenhaft était extrêmement surpris du résultat de ses mesures, qui semblaient incompatibles avec le grand nombre de déterminations exécutées auparavant, auxquelles il avait lui-même contribué et qui donnaient des résultats, merveilleusement concordants avec la valeur théorique  $4,69 \cdot 10^{-10}$  calculée par M. Planck. Ici semblait survenir une nouvelle difficulté. Quelques auteurs recalculaient, d'après de nouvelles déterminations des constantes de radiation, la valeur de M. Planck, qui était un peu plus élevée que la valeur moyenne expérimentale, et trouvaient  $e = 5,55 \cdot 10^{-10}$ , c'est-à-dire 18 0/0 de plus. Plus tard, on a pourtant trouvé que le nombre donné par M. Planck est exact.

M. Ehrenhaft demandait donc à son ami M. Przibram, qui avait aussi contribué auparavant à la détermination de la charge minima et trouvé un nombre environ 20 0/0 trop petit, d'exécuter de nouvelles mesures sur une échelle encore plus grande. M. Przibram a effectué ce travail avec une assiduité extraordinaire. Rien que pour les particules formées dans de l'air humide au contact du phosphore, il a fait plus de mille déterminations. Il trouvait des charges



variant d'environ  $0,7 \cdot 10^{-10}$  jusqu'à  $190 \cdot 10^{-10}$ . La fréquence des charges montrait des maxima et des minima. En prenant la différence des charges pour deux maxima ou minima consécutifs, il détermina la charge minima moyenne et trouva les valeurs suivantes pour des particules chargées, préparées de la manière indiquée

Particules suspendues dans de l'oxygène électrolytique	$e = 3,45 \cdot 10^{-10}$
Particules suspendues dans de l'air traversé par des décharges électriques	$e = 4,7 \cdot 10^{-10}$
Particules suspendues dans des brouillards d'acide chlorhydrique (1)	$e = 4,15 \cdot 10^{-10}$
Particules suspendues dans de l'air au contact de phosphore jaune	$e = 4,7 \cdot 10^{-10}$

Il faut dire que les maxima et les minima n'étaient pas équidistants, comme le montrent les figures publiées par M. Przibram.

Une critique de M. Ehrenhaft montre que les groupes de M. Milikan ne sont pas distincts, mais se couvrent l'un et l'autre, de sorte que les moyennes sont assez subjectives. Tout semble donc montrer que la valeur minima n'est qu'une moyenne. Les nombres de M. Przibram s'accordent très bien avec ceux de M. Perrin, comme le montre le tableau ci-dessus.

Des séries d'expériences différentes exécutées à des occasions différentes avec du phosphore jaune ne donnent pas la même valeur de  $e$ , elle varie à peu près de  $3 \cdot 10^{-10}$  à  $7 \cdot 10^{-10}$ , c'est seulement leur moyenne qui donne le nombre  $4,7 \cdot 10^{-10}$ , qui concorde assez bien avec celui trouvé par les autres auteurs.

Le grand succès qu'avaient les premières détermi-

(1) Charges par l'influence du radium, autrement ce brouillard n'est pas chargé.

nations de la charge minima conduisit M. Planck à développer une théorie de la radiation, d'après laquelle l'énergie rayonnante est aussi composée de petites quantités égales, qui pourtant varient avec la longueur d'onde. Cette théorie semble être confirmée par quelques expériences de M. Stark et M. Ladenburg. Pourtant sir J.-J. Thomson a, avec sa grande autorité, pris parti contre cette opinion qui, en effet, semble un peu difficile à admettre, et a donné une autre explication des résultats de Ladenburg. Les difficultés concernant la charge électrique minima augmentent nécessairement celles d'introduire la notion d'une énergie minima. Il faut avec le plus grand intérêt suivre le développement de ces idées qui sont évidemment encore à leur début.

Que doit-on maintenant conclure du grand nombre d'expériences dans ce domaine ? La théorie cinétique de la matière gazeuse ou liquide est évidemment hors de doute. Les grands maîtres Joule, Clausius, Maxwell et Boltzmann, pour ne pas citer Leucippe ni Démocrite, ont trouvé une nouvelle confirmation de leur pouvoir divinatoire. Aussi, semble-t-il, a-t-on pu constater, que la charge électrique moyenne des particules et aussi des ions est constante et environ  $4 \text{ à } 10^{-16}$  U. S. Mais cela ne semble être vrai que pour un très grand nombre de particules ou d'ions. La charge individuelle varie entre des limites assez étendues. Par suite, il semble probable qu'une molécule de chlorure de sodium, qui consiste en quantités de sodium et de chlore qui sont chargées de quantités égales d'électricité de signes contraires n'a pas la même composition qu'une autre molécule de ce sel, mais que, si l'on prend un grand nombre de ces molécules, la composition moyenne est constante.

Une autre hypothèse, selon laquelle toutes les

molécules d'un sel auraient la même composition mais dont quelques-unes d'entre elles seraient chargées positivement et quelques autres, négativement; de sorte que la charge totale serait nulle, n'est pas admissible.

On parviendrait en effet, de cette manière, à conclure que non seulement les ions porteraient l'électricité dans l'électrolyte, mais aussi le sel non dissocié. Ce dernier transport d'électricité se comporterait comme la conductibilité métallique. Il faudrait faire une nouvelle hypothèse pour expliquer comment il est possible que cette conduction sans électrolyse ne se fait jamais sentir, et cette hypothèse consisterait en ce qu'il y a toujours proportionnalité entre la conductibilité due aux ions et celle due aux molécules. Une telle hypothèse est extrêmement artificielle, il faut donc y renoncer (1).

La science marche très vite de nos jours. Aucun chapitre de la science physico-chimique n'en peut donner une meilleure preuve que la théorie atomistique. On pourrait peut-être être tenté d'en conclure que nos idées sur les problèmes scientifiques sont

(1) Dans un mémoire daté d'avril 1911, M. Millikan a soumis les déterminations de MM. Eichenhalt et Prybram à une critique détaillée. M. Millikan trouve pour la charge minima des gouttelettes d'huile ou de mercure  $e = 4,9 \cdot 10^{-10}$  U. S. Un peu plus tard, M. Perrin (*Comptes rendus* 152, 1165) a trouvé que les courants qui se produisent à l'intérieur des gouttelettes liquides employées introduisent dans les expériences de Millikan une cause d'erreur. Lui-même a donné la valeur  $e = 4,24 \cdot 10^{-10}$  U. S. M. J. Roux a refait les expériences de M. Millikan avec des gouttelettes de soufre qui peuvent être considérées comme solides et a trouvé  $e = 4,17 \cdot 10^{-10}$  U. S. (*l. c.* p. 1168). Enfin, M. Perrin, a fait de nouvelles déterminations d'après ses méthodes personnelles et a trouvé  $e = 4,2 \cdot 10^{-10}$  U. S. Cette valeur doit être considérée comme la plus probable (*Comptes rendus* 152, 1380 et 1369). D'après ces nouvelles mesures, la charge minima semble bien être constante.

nations de la charge minima conduisit M. Planck à développer une théorie de la radiation, d'après laquelle l'énergie rayonnante est aussi composée de petites quantités égales, qui pourtant varient avec la longueur d'onde. Cette théorie semble être confirmée par quelques expériences de M. Stark et M. Ladenburg. Pourtant su J.-J. Thomson a, avec sa grande autorité, pris parti contre cette opinion qui, en effet, semble un peu difficile à admettre, et a donné une autre explication des résultats de Ladenburg. Les difficultés concernant la charge électrique minima augmentent nécessairement celles d'introduire la notion d'une énergie minima. Il faut avec le plus grand intérêt suivre le développement de ces idées qui sont évidemment encore à leur début.

Que doit-on maintenant conclure du grand nombre d'expériences dans ce domaine ? La théorie cinétique de la matière gazeuse ou liquide est évidemment hors de doute. Les grands maîtres Joule, Clausius, Maxwell et Boltzmann, pour ne pas citer Leucippe ni Démocrite, ont trouvé une nouvelle confirmation de leur pouvoir divinateur. Aussi, semble-t-il, a-t-on pu constater, que la charge électrique moyenne des particules et aussi des ions est constante et environ  $4.5 \cdot 10^{-10}$  U. S. Mais cela ne semble être vrai que pour un très grand nombre de particules ou d'ions. La charge individuelle varie entre des limites assez étendues. Par suite, il semble probable qu'une molécule de chlorure de sodium, qui consiste en quantités de sodium et de chlore qui sont chargées de quantités égales d'électricité de signes contraires n'a pas la même composition qu'une autre molécule de ce sel, mais que, si l'on prend un grand nombre de ces molécules, la composition moyenne est constante.

Une autre hypothèse, selon laquelle toutes les

molécules d'un sel auraient la même composition mais dont quelques-unes d'entre elles seraient chargées positivement et quelques autres, négativement, de sorte que la charge totale serait nulle, n'est pas admissible.

On parviendrait en effet, de cette manière, à conclure que non seulement les ions porteraient l'électricité dans l'électrolyte, mais aussi le sel non dissocié. Ce dernier transport d'électricité se comporterait comme la conductibilité métallique. Il faudrait faire une nouvelle hypothèse pour expliquer comment il est possible que cette conduction sans électrolyse ne se fait jamais sentir, et cette hypothèse consisterait en ce qu'il y a toujours proportionnalité entre la conductibilité due aux ions et celle due aux molécules. Une telle hypothèse est extrêmement artificielle, il faut donc y renoncer (1).

La science marche très vite de nos jours. Aucun chapitre de la science physico-chimique n'en peut donner une meilleure preuve que la théorie atomistique. On pourrait peut-être être tenté d'en conclure que nos idées sur les problèmes scientifiques sont

(1) Dans un mémoire daté d'avril 1911, M. Millikan a soumis les déterminations de MM. Ehrenhaft et Pribram à une critique détaillée. M. Millikan trouve pour la charge minima des gouttelettes d'huile ou de mercure  $e = 4,9 \cdot 10^{-10}$  U.S. Un peu plus tard, M. Perrin (*Comptes rendus* 152, 1165) a trouvé que les courants qui se produisent à l'intérieur des gouttelettes liquides employés introduisent dans les expériences de Millikan une cause d'erreur. Lui-même a donné la valeur  $e = 4,24 \cdot 10^{-10}$  U.S. M. J. Roux a relaté les expériences de M. Millikan avec des gouttelettes de soufre qui peuvent être considérées comme solides et a trouvé  $e = 4,17 \cdot 10^{-10}$  U.S. (*l. c. p.* 1168). Enfin, M. Perrin, a fait de nouvelles déterminations d'après ses méthodes personnelles et a trouvé  $e = 4,2 \cdot 10^{-10}$  U.S. Cette valeur doit être considérée comme la plus probable (*Comptes rendus* 152, 1380 et 1369). D'après ces nouvelles mesures, la charge minima semble bien être constante.

d'une valeur extrêmement petite, puisqu'elles changent d'un jour à l'autre. Rien ne serait plus faux. Les idées théoriques de Dalton étaient extrêmement supérieures à celles des philosophes de l'antiquité. La supériorité consistait dans le contenu quantitatif de ses lois, qui pouvaient être vérifiées d'une manière très exacte. En effet, elles servent aussi de base solide au développement de la chimie scientifique depuis son temps. La théorie cinétique contribua à un très haut degré à nous donner une représentation simple de l'énergie calorifique de la matière, dans la physico-chimie elle a expliqué la loi si importante d'Avogadro et celle de Van't Hoff. La détermination de la charge électrique moléculaire et encore plus l'étude du mouvement Brownien ont fait triompher la théorie cinétique des attaques de l'école énergétique. L'étude approfondie de la charge électrique des particules suspendues semblait rendre probable le fait que la loi chimique de la composition constante des produits chimiques n'est qu'une loi statistique valable pour un grand nombre de molécules. De la même manière la loi d'Avogadro, d'après laquelle la force vive des molécules est proportionnelle à la température et indépendante de la composition des molécules n'est pas valable pour chaque molécule individuelle mais seulement en moyenne pour un grand nombre de molécules.

Les dernières mesures de M. Millikan, de M. Perrin et de ses élèves ont encore corrigé cette irrégularité : en établissant la constance de la charge minima ils ont établi celle de la composition chimique de chaque molécule individuelle (1).

L'aspect a rapidement varié dans les derniers temps,

(1) Voir la note précédente p. 17)

mais notre conception sur la nature de la matière s'est énormément approfondie

Sur la théorie cinétique-moléculaire on peut écrire la devise de cette superbe ville *Fluctuat nec mergitur*  
Mais les fluctuations s'amoindrissent de plus en plus et le progrès rapide devient de plus en plus continu et régulier

---

# LES SUSPENSIONS

ET

## LES PHÉNOMÈNES D'ADSORPTION <sup>(1)</sup>

---

Les systèmes contenant un grand nombre de petites particules solides ou de gouttelettes liquides suspendues dans un liquide sont appelés suspensions et émulsions. Il n'y a évidemment que des différences quantitatives, entre ces suspensions comme nous pourrions appeler de tels systèmes. Ils se composent de deux phases dont l'une est divisée à un haut degré. Quand les petites particules deviennent de la grandeur des molécules, les suspensions se transforment, d'une manière continue, en de véritables solutions.

M. Svedberg a fait des expériences très intéressantes qui prouvent que les lois connues pour les solutions sont également valables pour les suspensions. M. Raffo prépare une émulsion de soufre en versant goutte à goutte une solution concentrée d'hyposulfite dans de l'acide sulfurique concentrée. Le vase où se fait l'expérience est plongé dans de l'eau froide et la

(1) Conférence faite à la Sorbonne le 9 mars 1911



solution est agitée constamment. Il se forme un précipité, d'abord blanchâtre, puis jaune. Ce précipité est en partie soluble, en partie insoluble. La solubilité de la première partie augmente avec la température, ce qui permet de la séparer du soufre insoluble par des filtrations répétées. La solution est jaune pâle et complètement limpide, le précipité obtenu par le refroidissement est blanc jaunâtre. Des additions de sels diminuent la solubilité.

Evidemment, on se trouve ici en présence d'une suspension réversible — dans la plupart des cas de telles précipitations sont irréversibles — elles correspondent aux précipités séparés d'une solution ordinaire sursaturée. Svedberg et son élève Odén étudieraient cet intéressant précipité avec soin. Il faut remarquer dès maintenant que différentes préparations possèdent des propriétés assez différentes : une grande concentration de sel ou une température élevée détruisent le soufre soluble — ce qui explique d'une manière évidente combien il était difficile à M. Svedberg d'obtenir des résultats simples. Les solutions donnent un effet Tyndall très prononcé : un rayon de lumière projeté dans la solution est en effet visible latéralement à cause de la lumière diffusée par les petites particules. Cette lumière examinée perpendiculairement au rayon incident était, dans le cas présent, complètement polarisée et on ne pouvait pas, à l'aide de l'ultramicroscope, discerner les particules individuelles — ce qui montre qu'elles sont extrêmement petites. Quand on veut examiner l'influence d'un certain sel, on se sert de celui-ci pour précipiter le soufre, que l'on sépare par décantation et centrifugation, puis que l'on redissout, etc. La solubilité est déterminée simplement par évaporation d'un volume mesuré de la solution. Voici quelques nombres pour

la solubilité dans une solution renfermant 0,2 molécules-grammes de NaCl par litre.

Température	Solubilité
—	—
7°2 C	0,19 0/0
10°6	0,51
13°5	1,47
14°8	2,26
15°8	2,82
16°9	3,47
18°5	10,3
20°0	14,1
25°0	29,4

La solubilité s'accroît évidemment avec la température, d'après une formule exponentielle, comme cela se passe pour les corps en général. La variation est très grande, ce qui montre que la chaleur de dissolution est très grande et négative. J'ai calculé cette chaleur d'après la formule de M. Le Châtelier et trouvé les valeurs suivantes

		Solubilité à 20°	
En solution de			
NaCl	0,2 normale	42 400 cal	(entre 14°8 et 25°0) 14,1
NaCl	0,3 »	29 000 »	( » 16°3 et 38°5) 1,2
NaCl	0,4 »	33 100 »	( » 23°1 et 47°5) 0,3
NaCl	0,5 »	33 400 »	( » 31°9 et 41°8) 0,08
NaBr	0,2 »	36 600 »	( » 44°9 et 19°7) 14,0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,2 » (mol)	42 500 »	( » 13°9 et 22°6) 4,1

Les erreurs expérimentales sont évidemment assez grandes, de sorte que l'on peut considérer la chaleur de dissolution comme constante et égale à la valeur moyenne, 36.200 calories. Cette valeur est extrêmement grande pour une chaleur de dissolution. Cela tient évidemment au poids moléculaire élevé du soufre

soluble, car la chaleur de dissolution est calculée pour une molécule-gramme

La solubilité décroît rapidement avec l'addition de sel d'après une loi à peu près exponentielle M Odén *a*, en effet, trouvé pour la solubilité à 16° les nombres ci-dessous (*S<sub>obs</sub>*) qui suivent à peu près la loi suivante

$$S = 32810 (100 n)^{-2,8}$$

*n* est la concentration en nombre de molécules des solutions de NaCl

<i>n</i>	S		Diff
	Obs	Calc	
0,21	5,43	6,51	— 1,08
0,24	5,30	4,48	+ 0,82
0,34	1 68	1 69	— 0,01
0,46	0,74	0,73	+ 0,01
0 58	0,36	0,38	— 0,02
0,74	0,07	0,19	— 0,12

Les divers sels précipitent le soufre de sa solution de manière très différente comme montre le tableau suivant M Odén trouva que la solution devenait trouble quand le sel dissout avait atteint une certaine concentration susceptible d'être déterminée avec une assez grande précision La valeur inverse de cette concentration, exprimée en équivalent-grammes (par litre) donne le pouvoir précipitant du sel Elle est inscrite dans le tableau suivant, après la formule chimique du sel examiné

LiCl 4,1, NH<sub>4</sub>Cl 2,3, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,7, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 2,0, NaCl 6,1  
Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5,7, NaNO<sub>3</sub> 6,4 KCl 47,5, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 39,7, KNO<sub>3</sub> 45,5  
RbCl 63, CsCl 108

MgSO<sub>4</sub> 54, MgN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 63, CaCl<sub>2</sub> 123, CaN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 124, SiN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 193,  
BaCl<sub>2</sub> 238 BaN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 231

ZnSO<sub>4</sub> 6,6, CdN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 40,2, NiN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 11,2, UO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 36,5,  
CuSO<sub>4</sub> 51, MnN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 53, AlCl<sub>3</sub> 76

On observe une assez grande régularité dans ces nombres. Les anions  $\text{Cl}$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_3$ , etc. ont peu d'influence, par contre, l'influence des cations est considérable et diffère beaucoup de l'un à l'autre. Dans chaque groupe, l'action augmente avec le poids atomique du cation. Cette loi est encore valable pour l'hydrogène qui accroît la solubilité, jusqu'à ce qu'une certaine concentration — du reste assez grande — soit atteinte. Les acides peu ionisés, l'acide formique et encore plus l'acide acétique, ont une action dissolvante très faible.

On a souvent trouvé que l'action précipitante des sels est d'autant plus grande que la valence de l'ion actif est plus grande. Cette régularité est très peu prononcée dans le tableau précédent. On observe par exemple des nombres très petits valables pour  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$  et  $\text{Ni}$ . Par comparaison, nous donnons, d'après M. Freundlich, les valeurs des concentrations, en milligrammes-molécules par litre, de quelques sels qui sont nécessaires pour la précipitation de solutions de  $\text{As}_2\text{S}_3$  et de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

$\text{As}_2\text{S}_3$  conc.  $7.54 \cdot 10^{-3}$ .

$\text{KCH}_3\text{CO}_3$	140
$\text{KCO}_2\text{H}$	86
$1/2\text{K}_2\text{SO}_4$	65,6
$\text{KCl}$	49,5
$\text{NaCl}$	54,0
$\text{LiCl}$	58,4
$\text{HCl}$	30,8
Avotate de strychnine	8,0
Chlorure d'aniline	2,52
Sulfate de toluidine	1,47
Chlorure de morphine	0,43
Fuchsine (chlorure)	0,144
$\text{MgCl}_2$	0,72
$\text{MgSO}_4$	0,84

CaCl <sup>2</sup>	0,65
Sulfate de quinine	0,24
Azotate de benzidine	0,087
AlCl <sup>3</sup>	0,093
Al(NO <sup>3</sup> ) <sup>3</sup>	0,095

Fe (OH)<sup>3</sup> conc 16 3 10<sup>-3</sup>

KCl	9,03
KNO <sup>3</sup>	41,9
NaCl	9,25
1/2 BaCl <sup>2</sup>	9,64
KBr	42,5
KI	16,2
HCl	400
1/2 Ba (OH) <sup>2</sup>	0,42
K <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	0,20
Li <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	0 2
MgSO <sup>4</sup>	0,217
K <sup>2</sup> Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	0,194
H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> , environ	0,5

Le sulfure d'arsenic As<sup>3</sup>S<sup>3</sup> forme une suspension négative, c'est-à-dire que ses particules se meuvent en sens inverse du courant électrique. Par contre, l'hydroxyde ferrique Fe(OH)<sup>3</sup>, forme une suspension positive. Pour les suspensions positives, on a trouvé que les anions, c'est-à-dire les ions d'une charge de signe contraire ont l'influence déterminante, par contre, pour les suspensions négatives, c'est le cation qui joue le rôle important. Ici, plus grande est la valeur inscrite dans le tableau, plus faible est l'action. On voit tout de suite que les cations ont une influence extrêmement grande sur les suspensions négatives comme le As<sup>3</sup>S<sup>3</sup>, et que cette influence est beaucoup plus grande pour le métal trivalent Al, que pour les ions bivalents Mg, Ca, quinine et benzidine, qui sont de leur côté en général beaucoup plus actifs que les cations monovalents K, Na, Li, strychnine, aniline,

toluidine, morphine et fuchsine. Mais, d'autre part, on observe qu'en général, l'action des cathions dans le même groupe est plus grande (le nombre inscrit est d'autant plus petit) quand l'ion est plus complexe. Les nombres correspondant aux suspensions positives comme le  $\text{Fe}(\text{OH})^+$  dépendent de la valence de l'anion, les anions dont le poids est le plus grand exercent le moindre effet (ordre  $\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ). Les acides et les bases occupent des positions extrêmes, spécialement pour les suspensions positives.

Avec le soufre soluble, qui est certainement négatif, les cathions jouent le rôle important. Mais on ne remarque pas du tout que les cathions bivalents exercent une action multiple de celle des cathions monovalents. L'explication, qui est donnée pour les autres suspensions, ne semble donc être valable pour ce cas examiné d'une manière particulièrement précise.

La grande influence des ions organiques est généralement attribuée à leur facile adsorption par les particules. L'adsorption joue un grand rôle dans l'explication des phénomènes observés avec les suspensions. Nous y reviendrons un peu plus loin.

Graham donna, en 1862, le nom de colloïdes aux corps qui présentent une vitesse de diffusion extrêmement faible. Il constata que les corps organiques, appelés albuminoïdes, entre autres la colle, qui a donné son nom à ces corps, sont dans ce cas. Dans ces derniers temps, on a préparé un grand nombre de suspensions de corps inorganiques, tels que des métaux, des sulfures, des hydrates, etc., qui diffusent aussi très lentement. Aussi a-t-on encore appelé ces corps, des colloïdes, quoique la vitesse de diffusion ne soit pas une propriété très fondamentale. On se voit maintenant forcé de distinguer les colloïdes inorga-

riques qui n'ont pas grand'chose de commun les uns avec les autres. Il me semble donc opportun de conserver le nom de colloïdes seulement aux substances albuminoïdes ou d'origine organique qui présentent les caractères que Graham leur a attribués et de donner le nom de suspensions au groupe inorganique mentionné précédemment.

Du reste, quelques-uns des corps en suspension se meuvent avec une assez grande facilité dans le liquide environnant. M. Svedberg a préparé une suspension de petites particules d'or qui possédait à 17° C une constante de diffusion égale à 0,27 par jour. Les nombres correspondants pour  $\text{Cl}^2$ ,  $\text{Bi}^1$  et  $\text{I}^2$  étant respectivement 1,22, 0,8 et 0,5. La différence entre le chlore et l'iode est donc beaucoup plus grande qu'entre l'iode et l'or suspendu. D'autre part, la diffusion des albuminoïdes est environ dix à cinquante fois plus lente que celle de l'iode. La différence des deux groupes est donc très prononcée. La vitesse que prennent les petites particules suspendues sous l'influence d'une différence de potentiel est aussi du même ordre de grandeur que pour les ions des électrolytes. Si la chute de potentiel est d'un volt par centimètre, la vitesse des particules suspendues varie entre  $10 \cdot 10^{-5}$  et  $40 \cdot 10^{-5}$  pour différents corps à 18° C. La vitesse correspondante des ions est de  $36 \cdot 10^{-5}$  par seconde pour l'ion Li et de  $66 \cdot 10^{-5}$  centimètres par seconde pour l'ion K (les autres sont du même ordre de grandeur, sauf pour les ions H et OH). Les particules suspendues se comportent donc, en ce qui concerne leur mobilité, à peu près comme les corps dits cristalloïdes d'après Graham.

M. Odén a constaté que la matière, précipitée de la solution de soufre, peut prendre des aspects différents. Les sels de sodium, de magnésium et de

cuivre donnent un précipité consistant en une poudre fine, rapidement soluble dans l'eau froide si un sel de sodium, très lentement, si un sel de magnésium a été employé. Les sels de potassium donnent un précipité grenu difficilement soluble dans l'eau froide, les sels de strontium et de baryum donnent une masse mucilagineuse. En général, les suspensions donnent, soit une poussière granulée, soit de grands flocons, soit enfin des mucilages, qui en séchant forment des masses cornées.

Les colloïdes proprement dits, comme les corps albuminoïdes, la gomme arabique, l'agar-agar, l'amidon, donnent des corps gélatineux consistant en un réseau d'une substance solide contenant peu d'eau, dans les mailles duquel est inclus un fluide contenant un peu de colloïde dans beaucoup d'eau. Il semble que l'acide silicique amorphe possède aussi cette constitution. Évidemment cette structure se forme à cause de la petite différence de poids spécifique des deux phases et de la consistance gluante des parties séparées, qui s'attachent en forme de réseau. Les particules sont unies à une assez grande quantité d'eau qu'on leur suppose adhérente. Ce phénomène qui joue un grand rôle dans ces phénomènes s'appelle *adsorption*.

En 1777, deux savants, le Suédois C. W. Scheele et l'Italien F. Fontana découvrirent, indépendamment l'un de l'autre, que le charbon de bois condense et retient des gaz en quantité considérable. Saussure étudia ce phénomène avec grand soin (1814). En 1791, Lowitz constatait que le charbon retient aussi des matières colorantes, ce qui a une grande importance pratique, et Payen démontrait que des sels peuvent aussi être extraits en partie de leurs solutions par le charbon. D'autres corps, consistant en



filaments ou en grains fins possèdent la même propriété, tels sont le platine spongieux, l'écume de mer, l'argile, le kaolin, l'asbeste, la laine, le coton et autres matières fibreuses, d'origine minérale, animale ou végétale

La quantité de matière adsorbée dépend de la nature de l'adsorbant, de la concentration et des propriétés physiques de la matière adsorbée. Pour les gaz qui se condensent avec difficulté, par exemple pour l'hydrogène et l'hélium, la quantité adsorbée par le charbon est proportionnelle à la concentration du gaz ambiant. Ce cas est celui qui a été étudié le plus soigneusement. A des températures suffisamment élevées, cette loi se retrouve pour tous les gaz (et aussi pour certains corps dissous)

Pour les concentrations (ou pressions) plus hautes et les températures plus basses, la quantité adsorbée s'accroît beaucoup plus lentement que la concentration du corps adsorbé dans le milieu ambiant. On trouve qu'en un grand nombre de cas la loi suivante est applicable

$$a = Kc^n$$

$a$  est la quantité du corps adsorbé et  $c$  la concentration du même corps dans le milieu ambiant,  $K$  et  $n$  sont des constantes. Comme exemple, nous citerons les nombres suivants relatifs à l'acide carbonique gazeux et à l'acide acétique dissous dans de l'eau

*Adsorption de l'acide carbonique par le charbon*

$a$  O<sup>u</sup>  $C$   $n = 1,333$ .  $K = 2,96$  (Travers)

$c$	$a$ (obs.)	$a$ (calc.)
0,41	1,94	2,21
2,51	3,94	3,99
13,74	7,63	7,00
41,64	10,49	10,1
83,66	12,97	12,9

*Adsorption de l'acide acétique par le charbon de sucre de canne à 14° C,  $n = 0,25$ ,  $K = 2,112$  (G. C. Schmidt).*

$c$	$a$ (obs)	$a$ (calc)
0,0365	0,93	0,923
0,084	1,15	1,137
0,135	1,248	1,282
0,206	1,43	1,423
0,350	1,62	1,625

Pour l'acide carbonique, la quantité adsorbée par un gramme de charbon  $a$ , est comme on le fait en général pour les gaz, exprimée en centimètres cubes à la pression atmosphérique et à 0° C, la concentration,  $c$ , du gaz ambiant est remplacée par la pression du gaz en centimètres de mercure. Pour l'acide acétique, la quantité adsorbée par un gramme de charbon est donnée en décigrammes, et la concentration en grammes par 100 c. c. Les nombres calculés pour la plus petite concentration de l'acide carbonique sont légèrement supérieurs aux nombres observés. Cela est caractéristique pour les faibles concentrations et les hautes températures, spécialement pour les gaz, mais aussi pour les liquides, la température est trop basse dans les observations de M. Schmidt qui viennent d'être citées, pour que cet effet se fasse sentir. Autrement, l'accord entre les nombres calculés et observés est satisfaisant.

Une élévation de la température fait croître la constante  $n$  (jusqu'à la limite 1) et décroître la constante  $K$  d'après une fonction exponentielle, comme le montre le tableau suivant où les nombres  $K'$  sont calculés d'après la formule suivante ( $t$  en ° C.)

$$\log K' = \log K^0 - 0,009608 t.$$

Valeur des constantes  $C$  et  $n$  pour l'absorption de  $CO_2$   
à différentes températures (Travers)

$t$	K (obs)	K (calc)	$n$
- 78	14,29	16 62	0,133
0	2,96	2,96	0,333
+ 35	1,236	1 364	0,461
61	0,721	0,768	0,479
100	0,324	0,324	0,518

La formule donnée plus haut pour la quantité adsorbée  $a$ , indique que cette grandeur croît continuellement avec la concentration  $c$ . Mais cela ne se produit pas, d'après les expériences récentes de M G C Schmidt. La quantité adsorbée tend vers une limite maxima quand la concentration augmente, de sorte que le charbon devient pour ainsi dire « saturé ». Cet auteur proposa donc une nouvelle formule qui rend compte de cette particularité. Si  $s$  représente la quantité adsorbée maxima, l'équation

$$\log \frac{s}{s-a} - Aa = \frac{c}{K}$$

où  $A$  et  $K$  sont des constantes représente ses observations avec une concordance suffisante.

J'ai été frappé de la régularité prononcée dans la grandeur des constantes  $s$  et  $A$ , leur produit  $sA$  ne diffère que très peu du nombre 0,4343 qui est  $1/\log_e 10$ , comme le montre le tableau suivant.

	$s$	$A$	$sA$	
Le tab 8 de Schmidt				
donne	0 88	0,55	0,484	Acide acétique, charbon
				de sucre de canne
Le tableau 9	2,48	0,67	0 414	Acide acétique, charbon
				animal

	<u>s</u>	<u>A</u>	<u>«A</u>	
Le tableau 10	1,36	0,328	0,445	Iode dans le benzol
Le tableau 12	0,905	0,466	0,422	Acide acétique, charbon de sucre
Le tableau 14	1,457	0,245	0,357	Acide acétique, charbon animal
Le tableau 16	1,783	0,228	0,406	Acide acétique, charbon de sucre

La valeur moyenne de «A est 0,421, qui diffère aussi peu du nombre 0,434 que les erreurs d'expérience permettent de le supposer. Si l'on exclut le tableau 14, la valeur moyenne devient précisément 0,434.

Comme exemple de la bonne concordance de la formule de Schmidt («A = 0,434), je donnerai le tableau suivant

*Tab. 12 de Schmidt 100 cc d'acide acétique,  
10 grammes de charbon de sucre, s = 0,905*

<u>c</u>	<u>a</u>	<u>K</u>
0,00884	0,03223	42,6
0,03217	0,1006	41,9
0,0372	0,1230	8,7
0,2416	0,3224	5,8
1,161	0,5879	6,9
3,759	0,7962	7,1
3,752	0,8405	6,3
5,602	0,8284	8,3
9,175	0,901	4,8

Une analyse plus précise montre que les nombres observés concordent d'une manière satisfaisante avec les nombres calculés. La dernière constante  $K = 4,8$  semble un peu trop petite, on observe en effet que si M. Schmidt avait trouvé  $a = 0,905$ , le logarithme,

dans sa formule, serait devenu infini et l'on aurait eu de cette manière  $K = 0$ . Une différence de 0,004 dans la valeur de  $a$  est bien possible comme erreur d'observation — celles-ci s'élèvent souvent à 0,02, de sorte qu'il est impossible de calculer des valeurs exactes de  $K$ , si  $a$  est dans le voisinage immédiat de  $s$ . L'accroissement de  $K$  pour les petites valeurs de  $c$  est réelle, nous reviendrons plus tard à la cause de cette irrégularité.

Si  $sA$  est égal à 0,4343, l'équation de Schmidt correspond à l'équation différentielle suivante

$$\frac{d a}{d c} = \frac{1}{k} \frac{s-a}{a}$$

La signification de cette équation, qui représente, ainsi que je l'ai trouvé, assez exactement le phénomène d'adsorption, est très simple.  $s$  est toujours plus grand que  $a$ . Si  $a$  s'approche de la valeur limite  $s$ ,  $s-a$  devient très petit, c'est-à-dire qu'en augmentant la concentration  $c$ , du corps adsorbé par le charbon, d'une quantité  $dc$ , la quantité adsorbée s'accroît aussi, mais d'une quantité très petite. L'équation différentielle dit alors que  $a$  ne peut jamais excéder  $s$ , dans ce cas  $\frac{da}{dc}$  deviendrait négatif, c'est-à-dire qu'en augmentant l'acide acétique dans la solution, on diminuerait la quantité d'acide adsorbée, qui s'approcherait ainsi de  $s$ . Il est impossible de supposer que  $\frac{da}{dc}$  pourrait être négatif dans un cas d'équilibre stable. D'autre part si  $a$  est nul, c'est-à-dire si le charbon n'a adsorbé aucun acide,  $\frac{da}{dc}$  est infini, en d'autres termes,  $dc$  doit aussi être nul pour une valeur finie de  $da$ , ce qui revient encore à dire qu'une

très petite quantité d'acide est complètement absorbée par le charbon. C'est justement ce que M. Dewar a trouvé pour l'absorption des gaz par le charbon à de très basses températures. La constante  $K$  augmente rapidement avec la température, de sorte que l'intervalle où l'adsorption est énorme devient très-petit.

Ces deux propriétés de l'adsorption, qui sont exprimées dans l'équation différentielle, sont les plus caractéristiques de ce phénomène.

Si la température augmente, la valeur de  $s$  ne semble pas changer,  $s$ , c'est-à-dire la valeur de la saturation du charbon pour un corps, est caractéristique pour ce corps. Donc, la seule quantité qui change est  $K$ . Supposons que nous ayons du charbon qui ait adsorbé une certaine quantité d'acide  $a$ . Dans l'équation de Schmidt, où  $A$  est égal à 0,434  $s$ , qui est la solution de notre équation différentielle, rien n'est changé dans le membre de gauche du signe  $=$ , si nous changeons la température; par conséquent, le membre de droite ne doit pas changer non plus avec la température, et  $c$  doit être proportionnel à  $K$ . Supposons maintenant qu'il s'agisse de l'adsorption d'un gaz, par exemple de l'acide carbonique. Les circonstances sont les mêmes que dans l'évaporation d'un liquide: d'une part le liquide ou le charbon avec une certaine quantité de gaz condensé, d'autre part le gaz, dont la pression  $p$  s'accroît avec la température. Pour de tels cas, l'équation de Clapeyron, transformée par Guldberg, donne

$$\frac{d(\log p)}{dt} = \frac{Q}{1,98 T^2}$$

On peut vérifier cette conséquence du second principe de la thermodynamique pour un gaz condensé sur du charbon comme on le fait pour un gaz liqué-

fié, si le système est assez grand par rapport à la quantité évaporée. De telles déterminations ont été faites par M. Freundlich, qui a calculé les données expérimentales de M. Chappuis. Il a trouvé pour la chaleur développée par l'adsorption d'un molécule-gramme sur du charbon et de l'écume de mer

	Air	CO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> Cl
Charbon	2 400	7 300	8 100	10 900	10,700
Ecume de mer	—	—	20 500-7 600	6 700	7 100

La première des valeurs relatives à l'adsorption de l'ammoniaque par l'écume de mer se rapporte aux premières traces adsorbées, et la seconde à une quantité adsorbée assez grande.

Cette circonstance, que la chaleur d'adsorption n'est pas constante, fait que l'équation donnée plus haut ne peut être exacte que pour la partie du phénomène où la chaleur d'absorption peut-être regardée comme constante. Car si l'équation est exacte à une température basse, c'est-à-dire si  $K$  est constant,  $p$  ne change pas quand la température s'élève dans la même proportion pour les quantités adsorbées  $a$ , si celles-ci sont petites ou si elles sont grandes, mais ce changement est considérable pour les quantités adsorbées  $a$  petites. De la même manière se comporte  $c$ , d'après la loi de M. Le Châtelier. Mais  $c$  et  $K$  sont des quantités proportionnelles. Il résulte de là que  $K$  est plus grand pour les petites valeurs de  $a$  que pour les grandes. Par bonheur, il semble que, à des températures élevées,  $Q$  soit constant si  $a$  dépasse d'environ 10 ou 15 0/0 de la quantité  $\alpha$  (pour l'azote et l'ammoniaque). Dans l'exemple que nous avons cité, d'après M. Schmidt, les deux premières déterminations se rapportent à des quantités  $a$  égales à 5,8 et

11 p. 100 de la valeur de  $v$ , on doit donc s'attendre à ce que  $K$  soit d'autant plus grand que les concentrations sont plus faibles.

Il est naturel de supposer que les gaz se comportent de la même manière que les corps dissous. J'ai donc examiné les données récentes de M. Titoff et Miss Homfray. J'ai trouvé que là aussi un maximum de l'adsorption est très prononcé. J'ai donc calculé leurs résultats expérimentaux et j'eus la grande satisfaction de voir que mes prévisions se vérifiaient. Comme exemple, je donnerai les nombres suivants de Titoff.

*Adsorption de l'acide carbonique à 0° C,  $s = 114,1$*

$c$	$a$	$h$
0,32	3,46	159
1,09	8,506	89
2,34	15,45	60,5
8,30	27,78	52,0
17,33	39,90	48,9
31,59	50,24	52,7
45,42	56,82	56,0
58,91	61,37	58,9
70,32	64,53	61,6
75,51	65,85	52,2

*Adsorption de l'ammoniaque à 0° C,  $s = 158$*

$c$	$a$	$h$
0,29	5,41	145,0
2,88	30,16	21,3
7,87	60,39	19,6
16,10	90,29	13,4
31,92	115,73	12,6
40,00	127,05	13,7
63,64	132,39	14,9
74,67	135,87	15,5



Les valeurs de  $K$  sont sensiblement constantes depuis  $a = 15,5$  ( $= 0,14$  s) pour l'acide carbonique, et depuis  $a = 90,3$  ( $= 0,56$  s) pour l'ammoniaque. Pour l'ammoniaque, il y aurait donc lieu de penser que la chaleur d'adsorption varie jusqu'à ce qu'environ 40 0/0 de la valeur limite soient adsorbés. Cela concorde très bien avec les mesures faites par M. Chapuis dans le grand intervalle où la chaleur d'adsorption de l'ammoniaque est variable.

Voici encore deux exemples extraits du mémoire de Miss Homfray

Adsorption de l'oxyde de carbone à $-78^{\circ}\text{C}$ , $s = 181$			Adsorption du méthane à $-33^{\circ}\text{C}$ , $s = 274$		
$c$	$a$	$K$	$c$	$a$	$K$
0,07	18,5	28,0	0,45	35,21	140,6
0,40	54,26	18,4	0,66	44,64	101,5
1,07	77,0	18,9	0,94	55,36	89,5
1,98	95,0	18,7	1,28	64,65	88,0
2,84	112,9	18,5	1,65	73,8	85,1
4,4	130,2	18,8	2,13	83,2	83,9
6,7	147,9	17,5	2,68	92,1	81,0
9,2	155,8	19,1	3,37	100,9	84,9
			4,1	109,5	85,3

Ici les valeurs de  $K$  sont sensiblement supérieures aux moyennes 18,6 et 86,7 pour les quantités adsorbées 18,5 ( $= 0,1$  s) pour l'oxyde de carbone et 44,64 ( $= 0,17$  s) pour le méthane.

Le corps adsorbant étant, pour tous ces gaz, le charbon de noix de coco.

Pour de petites quantités de  $a$ , la loi d'adsorption exprimée par l'équation différentielle donnée ci-dessus n'est pas valable, à cause de la grande valeur de la chaleur d'adsorption pour les premières quantités adsorbées. Cette chaleur  $Q_0$  a été déterminée par M. Titoff à  $0^{\circ}\text{C}$ . pour les gaz suivants

Gaz adsorbé	$Q_0$	$Q$
Azote	7 392 cal	4 700 cal
Acide carbonique	7 772 "	6 364 "
Ammoniaque	11 215 "	9 408 "

$Q$  est la chaleur d'adsorption quand la saturation est à peu près atteinte. Pour l'ammoniaque l'intervalle dans lequel  $Q$  est variable ne semble pas embrasser plus de 3 à 4 0/0 de la quantité qui correspond à la saturation, pour l'acide carbonique, Titoff a trouvé un intervalle de 35 0/0. Les valeurs trouvées pour  $K$  indiquent qu'au contraire, l'intervalle variable pour l'acide carbonique ne dépasse pas environ 10 0/0, et pour l'ammoniaque plus de 50 0/0. Certes, ces deux méthodes sont affectées de grandes erreurs d'observation, et il semble probable d'admettre que l'intervalle variable atteint environ 15 0/0 de  $s$ .

L'effet de cette variabilité de  $Q$ , et par conséquent de  $K$ , a pour conséquence que les isothermes qui donnent  $\log a$  en fonction de  $\log p$  ne sont pas des lignes droites, mais qu'elles divergent à la façon d'un éventail pour de petites valeurs de  $p$ . C'est ce qui ressort d'un diagramme donné pour l'acide carbonique par M. Titoff. Pour des petites valeurs de  $a$  et de  $\log a$ , les lignes coupent les abscisses et les ordonnées sous un angle de 45°, ce qui montre que  $a$  est proportionnelle à  $c$ , conformément à la loi de Henry. Cette régularité se retrouve pour tous les gaz si  $a$  n'atteint plus qu'une petite fraction de  $s$ , comme pour l'hydrogène et l'hélium, entre les limites où ces gaz ont été examinés.

Titoff attire l'attention sur ce fait que la quantité adsorbée s'accroît avec la quantité bien connue  $a$  de l'équation  $\left(p + \frac{a}{v^3}\right)(v - b) = RT$ , de Van der Waals. Cette relation se trouve vérifiée dans le

tableau suivant qui donne la quantité  $\Lambda$ , exprimée en centimètres cubes, adsorbée de différents gaz par 1 gramme de charbon de coco à 0° C. et sous 10 cm de pression (La lettre T correspond aux mesures de Titoff, la lettre H à celles de Miss Homfray) T est la température critique,  $\lambda$  la quantité maxima par gramme de charbon (dans les expériences de Miss Homfray citées plus haut,  $\lambda$  est valable pour 3 grammes)

	$a \cdot 10^2$	$\lambda$		T	$\lambda$
Ethylène	883	41	H	284	58
Ammoniaque	808	71	T	403	158
Acide carbonique	701	30	T 28 H	304	116
Méthane	367	0 4	H	178	91
Oxyde de carbone	280	1,2	H	133	60
Oxygène	269	2 5	H	155	87
Azote	268	2,35	T 2,0 H	127	90
Argon	259	1,67	H	134	87
Hydrogène	42	0,227	H	32	—

La valeur de  $\lambda$ , pour les solutions de Schmidt, est, comme nous avons vu plus haut, très variable, et la plus grande valeur se rapporte au charbon d'origine animale. Si l'on calcule  $\lambda$  d'après les tableaux 9 et 10 de Schmidt, on trouve  $\lambda = 0,248$  gramme pour l'acide acétique et 0,68 gramme pour l'iode par gramme de charbon, ce qui correspond à  $\lambda = 100$  cc pour l'acide acétique et  $\lambda = 64,5$  pour l'iode, si l'on suppose son poids moléculaire M égal à 254 (MM Beckmann et Stock donnent M = 353 pour ce cas, voyez *Zeitschrift f physikalische Chemie* 17, 109, 1893, ce qui correspond à  $\lambda = 46 2$ )  $\lambda$  est donc du même ordre de grandeur pour tous les corps examinés; la grande concordance des quatre gaz méthane, oxygène, azote et argon me semble digne d'attention. L'ordre des substances d'après la grandeur de  $a$  est

le même que pour A. Ici, il y a une exception pour l'éthylène, cette exception tient à ce que  $s$  est très voisin de A. Il faut donc prendre une plus petite valeur de A pour la comparaison. A l'aide des données de Titoff concernant l'ammoniaque, on trouve, pour une pression de 3,4 cm de mercure à 100°,  $A = 2\,861$  cc. D'après les expériences de Miss Homfiay, la valeur correspondante pour l'éthylène est 3,07 cc. Par conséquent, l'exception mentionnée n'est qu'apparente. Si l'on voulait trouver la loi qui régit ce cas, il faudrait calculer  $c$  pour une assez petite valeur de la quantité A adsorbée, par exemple  $A = 1$ . La concentration  $c$  aurait, dans ce cas, une variation inverse de la constante  $a$  de la formule de Van der Waals.

Cette régularité montre que les forces qui produisent l'adsorption sont du même ordre et de la même nature que les forces qui causent l'attraction mutuelle des molécules des gaz. De là, il résulte que l'ordre dans lequel se suivent, en ce qui concerne la grandeur de l'adsorption, les corps adsorbés par un adsorbant tel que le charbon, est le même qu'il s'agisse de la laine, de la soie, du coton, etc., ce qui a été vérifié par Freundlich.

La compressibilité des fluides montre, d'après cela, une certaine analogie avec le phénomène d'adsorption. Dans ce cas, la pression s'identifie avec la pression extérieure augmentée de la pression  $\frac{a}{v^2}$  qui figure dans la formule de Van der Waals. La quantité adsorbée  $a$  correspond à la quantité de fluide qui se trouve dans la sphère d'action des forces moléculaires et est évidemment proportionnelle à la densité du liquide. J'ai calculé ainsi quelques-unes des expériences d'Amagat, selon la formule valable pour l'adsorption. En voici un exemple.

*Compressibilité de l'alcool éthylique selon Amaul,*  
 $s = 1,2729$

	$a$	$K$
3 080 + 3 081 atin	1,4521	12 836
2 500 + 4 937	1,1353	12 838
2 000 + 4 775	1,1169	12 767
1 500 + 4 592	1,0952	12 633
1 000 + 4 385	1,0703	12 437
500 + 4 140	1 0399	12 126
1 + 3 838	1,0000	11 690

La constance de  $K$  semble très satisfaisante. Pourtant, on observe que  $K$  augmente avec la pression, ce qui est une variation de signe contraire à celle qui correspond au phénomène d'adsorption. Cela tient à ce que la chaleur de compression augmente la chaleur latente de condensation, à mesure que la pression s'accroît. Les dernières quantités condensées donnent donc naissance à un plus grand développement de chaleur que les premières, ce qui est justement le contraire de ce qui se passe dans l'adsorption. Pour montrer que le phénomène est de cette nature, j'ai calculé la chaleur de compression  $Q$  à 2 000 atmosphères de pression extérieure, et j'ai comparé cette quantité à la chaleur latente  $Q_0$  dans le tableau suivant. La chaleur latente, sous une pression de 2 000 atmosphères, est évidemment  $Q + Q_0$ . On trouve aussi inscrites les valeurs de  $K_{2000}$ , à 2 000 atmosphères, et  $K$ , à une atmosphère. La température est 0° C.

	$s$	$Q$	$Q_0$	$\frac{Q + Q_0}{Q_0}$	$K_{2000}$	$K$	$\frac{K_{2000}}{K}$
Ether éthylique	—	—	—	—	—	—	—
	1,2642	21,2	93,5	1,227	6 530	5 078	1,284
Alcool éthylique	1,2729	14,5	236,5	1,0613	12 767	11 690	1,092
Sulfure de carbone	1,2240	15,7	90,0	1,475	9 733	8 700	1,121

D'après la théorie, le quotient  $K_{\text{exp}} \cdot K$ , devrait varier dans le même sens que  $\frac{Q + Q_0}{Q_0}$ . On voit que cela est bien le cas. J'ai, du reste, employé au calcul de  $Q$  le coefficient de dilatation thermique à la pression atmosphérique; il vaudrait mieux se servir d'un coefficient moyen pour l'intervalle de pression, peut-être qu'une telle correction améliorerait la concordance. Un examen plus approfondi, que j'espère pouvoir faire quand je reviendrai chez moi, doit répondre à cette question.

---

# L'ÉNERGIE LIBRE <sup>(1)</sup>

---

Le problème de l'affinité, qui est celui de la cause des réactions chimiques, est le problème central de la chimie. On croyait, il n'y a pas encore longtemps, que le sens d'une réaction était déterminée par le signe de la chaleur qu'elle développe. Ce théorème était une conséquence de la manière dont on interprétait alors la loi de la conservation de l'énergie. C'est ainsi qu'Helmholtz, en 1848, admit que le travail électrique produit par une pile galvanique est égal à la quantité de chaleur développée dans les réactions chimiques concomitantes. Nous savons tous avec quelle persévérance et quel talent le grand physico-chimiste Berthelot défendit son principe du travail maximum jusqu'à la fin du dernier siècle. Pourtant, déjà à cette époque, les œuvres magistrales de Gibbs (1878) et de Helmholtz (1883), d'après lesquelles le principe de Berthelot n'est rigoureux qu'au zéro absolu de température étaient bien connues. Helmholtz a eu le grand mérite d'introduire dans la science le concept d'énergie libre, qui est une expression nouvelle de la notion d'affinité chimique. Cette

(1) Conférence faite à la Sorbonne le 13 mars 1914 — Au lieu d'énergie libre, on emploie plus fréquemment en France soit l'expression d'énergie utilisable, soit celle de puissance motrice (*Note du correcteur*)

notion trouve, du reste, son expression mathématique dans la fonction  $\Psi$  de Gibbs et se confond avec elle.

# I

Le cas le plus simple que l'on puisse considérer est celui de l'expansion isothermique d'un gaz. Le travail utilisable par l'expansion d'une molécule-gramme, depuis la pression  $p$  à la pression choisie comme unité est

$$A = RT \log_e p$$

Expression dans laquelle  $A$  représente l'excès d'énergie libre du gaz à la pression  $p$  sur celle qui correspond à l'unité de pression,  $R$  la constante des gaz parfaits ( $R = 1,985$  cal) et  $T$  la température absolue. L'unité de pression la plus usitée est le millimètre de mercure.

Pour établir cette expression, on se sert des lois des gaz parfaits, l'exactitude des valeurs calculées pour  $A$  dépend de l'exactitude de ces lois. Des remarques analogues sont applicables aux formules suivantes.

Considérons maintenant un liquide en équilibre avec sa vapeur saturée à la pression  $p$ . Le travail utilisable par l'évaporation d'une molécule-gramme du liquide est représenté par le produit  $p(v - V)$  dans lequel  $v$  désigne le volume de la vapeur et  $V$  celui du liquide. En général  $V$  est négligeable vis-à-vis de  $v$ , et  $p v$  est égal, d'après la loi des gaz, à  $RT$ . L'énergie libre d'une molécule-gramme du liquide est donc égale à celle de sa vapeur saturée augmentée de  $RT$ .



Les solutions sont, d'après Van't Hoff, soumises à des lois analogues à celles des gaz. La pression des gaz est remplacée par la pression osmotique des solutions. La variation d'énergie libre correspondant à la dissolution peut être calculée de la même manière que s'il s'agissait d'une évaporation. Pourtant, l'emploi de la pression osmotique n'est pas très commode, et on lui substitue alors la concentration qui, à température constante, est proportionnelle à la pression osmotique. La concentration est généralement exprimée en molécules-grammes par litre.

La variation d'énergie libre correspondant à la transformation d'une molécule-gramme d'un électrolyte, à la concentration 1, en ses ions, à la même concentration, est d'après Van't Hoff

$$\Lambda = RT \log_e K$$

K représente la constante d'équilibre. Il est supposé ici que le travail extérieur est nul, comme si le volume demeurait absolument constant.

Si U est la chaleur absorbée dans une réaction chimique, l'équation de Helmholtz conduit à la relation suivante, qui doit être considérée comme l'expression du deuxième principe de la thermodynamique (principe de Carnot)

$$U = \Lambda - T \frac{d\Lambda}{dT} = RT^2 \frac{d \log_e K}{dT}$$

Dans le dernier membre, on doit remplacer K par  $\mu$  ou  $c$ , s'il s'agit d'un fluide en équilibre avec sa vapeur saturée, ou d'un solide en équilibre avec sa solution saturée, K est réservé au cas de l'équilibre chimique d'un système homogène.

Nous ne savons pas comment les corps se comportent au voisinage immédiat du zéro absolu, car ce

point est absolument inaccessible à l'expérience. On a toujours admis que l'on a alors  $U_0 = A_0$ , ce qui revient à considérer l'expression  $T \frac{dA}{dT}$  comme nulle pour  $T=0$ . Cette condition est remplie pourvu que  $\frac{dA}{dT}$  ait une valeur finie, ou, si cette valeur est infinie, pourvu qu'elle soit d'un ordre inférieur à celui de  $\frac{1}{T}$ .

Nous admettrons que ni  $A$  ni aucune de ses dérivées par rapport à  $T$  ne peuvent prendre des valeurs s'élevant au delà de toutes limites quand la température tend vers le zéro absolu. Nous avons dans ce cas

$$\begin{aligned} A &= A_0 + BT + CT^2 \\ U &= A_0 - CT^2 - \end{aligned}$$

Notre hypothèse conduit donc à la conséquence que  $\frac{dU}{dT}$  devient infiniment petit au voisinage du zéro absolu. Cette hypothèse est à un certain degré confirmée par les expériences récentes de M. Schumpff et de M. Poltzer, qui prouvent que, conformément à une théorie de M. Einstein, les chaleurs spécifiques des corps solides diminuent rapidement quand la température s'abaisse et tendent vers la valeur zéro au voisinage immédiat du zéro absolu ( $T=0$ ). Si la chaleur spécifique est à peu près nulle,  $\frac{dU}{dT}$  devient également nul, car  $\frac{dU}{dT}$  est la différence entre le produit du poids des corps réagissants par leur chaleur spécifique et le produit correspondant pour les corps formés dans la réaction.

Quant aux liquides et aux gaz, ils n'ont pas encore été examinés à des températures très basses. On doit donc considérer l'équation  $U = A_0 - CT^2$  comme approximative, s'il s'agit d'équilibres où des liquides ou des gaz jouent un rôle.

## II

J'ai calculé un grand nombre de données concernant les grandeurs  $p$ ,  $c$  et  $K$  pour trouver les lois qui régissent l'énergie libre.

Commençons par le cas le plus simple : celui de l'évaporation des liquides. On sait que, si l'on considère des corps appartenant au même groupe, par exemple des éthers, la régularité la plus grande se manifeste. Ces corps ont été très soigneusement examinés dans un grand intervalle de température par MM. Rausay et Young qui ont vérifié la règle de Duhring. Si deux de ces corps  $S$  et  $S'$  sont à la même pression  $P_1$  lorsque leurs températures sont  $T_1$  et  $T'_1$ , et à la même pression  $P_2$  lorsque leurs températures absolues sont  $T_2$  et  $T'_2$ , on a

$$\frac{T_1}{T'_1} = \frac{T_2}{T'_2}$$

$P_1$  sera, par exemple, 10 millimètres et  $P_2$ , 760 millimètres. Les températures considérées sont les points d'ébullition de ces liquides aux pressions choisies. Il résulte de l'égalité précédente que, si l'on exprime la pression de vapeur saturée par une fonction des températures représentant une fraction  $x$  du point d'ébullition  $T_b$ , la même formule est applicable pour tous les corps considérés

$$p = f(x)$$

Passons maintenant à l'expression  $RT \log_e p$  relative à deux de ces corps à leur point d'ébullition, nous avons

$$\begin{aligned} RT_b \log_e 760 &= A_b + (B - R)T_b + CT_b^2 + \\ RT'_b \log_e 760 &= A'_b + (B' - R)T'_b + C'(T'_b)^2 + \end{aligned}$$

Pour une fraction  $x$  de  $T_b$  et de  $T'$ , nous avons deux équations analogues, où la pression 760 est remplacée par une autre pression  $p_x$  qui est la même pour les deux corps. De ces équations, on déduit

$$A_b = a_b T_b, \quad B = b, \quad C = \frac{c}{T_b}, \text{ etc.},$$

$a_b, b, c$ , etc., étant des constantes communes à tous les corps appartenant à un même groupe.

Pour les éthers, j'ai trouvé l'équation générale

$$\begin{aligned} RT \log_e p &= -27,85 T_b + 46 T - \frac{4,99}{T_b} T^3 - \\ U &= -27,85 T_b + \frac{4,99}{T_b} T^3 + \end{aligned}$$

De là, il suit qu'au point d'ébullition, où  $T = T_b$

$$A_b = 13,16 T_b \quad \text{et} \quad U_b = -22,86 T_b.$$

La première égalité se trouve vérifiée si l'on introduit la valeur  $p = 760$  dans l'expression de  $A$ , la seconde est la règle bien connue de Trouton, d'après laquelle la chaleur d'évaporation à la température d'ébullition est proportionnelle à cette température.

Pour une autre température  $xT_b$ , qui est une certaine fraction de la température d'ébullition, nous trouvons une règle analogue à celle de Trouton

$$\begin{aligned} RT \log_e p &= -\frac{27,85 T_b x}{x} + 46 T_b x - \frac{4,99 (T_b x)^2}{T_b x}, \\ U &= -\frac{27,85 T_b x}{x} + \frac{4,99 (T_b x)^2}{T_b x} x. \end{aligned}$$

Pour un autre groupe, celui des hydrocarbures normaux, qui a été bien étudiée par M. Young, on trouve

$$RT \log_e p = -25,97 T_b + 43,3 T - \frac{3,95}{T_b} T^2,$$

$$\text{et } U = -25,97 T_b + \frac{3,95}{T_b} T^2.$$

Pour  $T = T_b$ , on trouve  $U_b = -22,02 T_b$

Pour un autre groupe, formé par les hydrocarbures suivants : isobutyle, hexaméthylène et isopropyle, les valeurs de  $A$  et de  $U$  sont les suivantes

$$RT \log_e p = -23,52 T_b + 40,67 T - \frac{3,13}{T_b} T^2,$$

$$U = -23,52 T_b + \frac{3,13}{T_b} T^2, \quad U_b = -20,39 T_b.$$

Pour l'alcool éthylique, on trouve

$$RT \log_e p = -32,0 T_b + 49,7 T - \frac{4,56}{T_b} T^2,$$

$$U = -32,0 T_b + \frac{4,56}{T_b} T^2, \quad U_b = -27,44 T_b,$$

et pour l'eau

$$RT \log_e p = -30,55 T_b + 46,74 T - \frac{3,415}{T_b} T^2,$$

$$U = -30,55 T_b + \frac{3,415}{T_b} T^2, \quad U_b = -27,14 T_b$$

Ces deux derniers corps ne suivent pas la règle de Trouton, mais donnent un quotient  $\frac{U_b}{T_b}$  qui excède de beaucoup celui des autres corps examinés. On suppose que cette anomalie provient de ce qu'un grand

nombre de molécules de ces deux liquides ne sont pas simples, mais « associées » Pourtant quelques-uns des liquides connus pour être composés en majeure partie de molécules doubles, même à l'état gazeux, comme l'acide acétique, donnent des valeurs de  $U_b$  conformes à la règle de Trouton. Et d'autre part, la différence de la constante de Trouton pour le groupe du disobutyle et pour les groupes des éthers — les liquides de ces groupes sont formés de molécules non associés — atteint la valeur 2,5 environ, bien que la même constante pour l'eau n'excède celle qui convient aux éthers que de 1,3 environ, nombre qui est du même ordre de grandeur que la différence 2,5. On voit donc que la règle de Trouton n'est pas un guide sûr pour discerner si les molécules d'un liquide sont associées ou non.

Nous avons déduit la règle de Trouton de la règle de Duhring. L'une est une conséquence nécessaire de l'autre. La règle de Duhring a été vérifiée dans le cas des éthers d'une manière concluante. Mais MM. Ramsay et Young ont montré que la règle de Duhring n'est pas, en général, valable pour deux corps appartenant à deux groupes différents. Ils expriment leurs résultats en posant

$$\frac{r_1}{T_1} = R_1 \quad \text{et} \quad \frac{r_2}{T_2} = R_2,$$

et finalement

$$R_1 = R_2 + c(T_1 - T_2)$$

La règle de Duhring exige que  $c$  soit nul. La grandeur de  $c$  donne une mesure du défaut de cette règle.

Voici les nombres  $c$  donnés par MM. Ramsay et Young

	10°c
$\text{CS}^2$ $\text{H}^2\text{O}$	687
$\text{H}^2\text{O}$ $\text{C}^2\text{H}^2\text{OH}$	96
$\text{C}^2\text{H}^2\text{OH}$ $\text{CH}^2\text{OH}$	160
$\text{CS}^2$ $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}$	162
$\text{CS}^2$ $\text{C}^2\text{H}^2\text{B}_1$	119
$\text{CS}^2$ $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}$	105
$\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}$ $\text{H}^2\text{O}$	598
$\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}$ $\text{H}^2\text{O}$	609
$\text{C}^2\text{H}^2\text{AzH}^2$ $\text{H}^2\text{O}$	345
$\text{C}^2\text{H}^2\text{OHCO}^2\text{CH}^1$ $\text{H}^2\text{O}$	459
$\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}$ $\text{H}^2\text{O}$	612
$\text{S}^2$ $\text{CS}^2$	— 685
$\text{CS}^2$ $\text{C}^2\text{H}^2$	274
$\text{H}^2\text{O}$ $\text{O}^2$	— 393
$\text{C}^2\text{H}^2\text{OH}$ $\text{O}^2$	— 401
$\text{S}^2$ $\text{O}^2$	— 165
$\text{CH}^2\text{CO}^2\text{H}$ $\text{H}^2\text{O}$	319
$\text{H}^2$ $\text{H}^2\text{O}$	479
$\text{CCl}^2\text{CH}$ $\begin{cases} \text{OH} \\ \text{OC}^2\text{H}^2 \end{cases}$ $\text{OH}^2$	— 512
$\text{CCl}^2\text{CH}$ $\begin{cases} \text{OH} \\ \text{OCH}^2 \end{cases}$ $\text{H}^2\text{O}$	— 539
$\text{AzH}^2\text{Cl}$ $\text{H}^2\text{O}$	— 667
$\text{CO}$ $\begin{cases} \text{AzH}^2 \\ \text{OAzH}^2 \end{cases}$ $\text{H}^2\text{O}$	— 696
$\text{Az}^2\text{O}^2$ $\text{H}^2\text{O}$	0

On voit donc que la règle de Duhring n'est pas, d'une manière générale, exacte, même si l'on compare deux liquides tels que le sulfure de carbone et l'éther éthylique ou le bromure d'éthyle, auxquels tous les auteurs attribuent des molécules simples et pour lesquels les températures absolues d'ébullition sous la pression de 100 millimètres diffèrent aussi peu que 267,7, 260,3 et 262,8. Par conséquent, nous devons nous attendre à ce que la règle de Trouton soit seulement exacte pour les corps d'un même groupe. Les substances qui donnent les plus grandes

« constantes de Trouton » sont celles qui, par comparaison avec le sulfure de carbone, donnent les plus petites valeurs positives (ou les plus grandes négatives) de  $c$ . Tel est le cas pour l'eau, le soufre, les alcools. Il est très intéressant de voir comment les corps qui se dissocient à température croissante se comportent. Le peroxyde d'azote  $\text{Az}^2\text{O}^4$  ne diffère pas de l'eau, les autres corps examinés par MM. Ramsay et Young donnent des valeurs négatives pour  $c$ , si on les compare avec l'eau. Comparés avec le sulfure de carbone, leur valeur de  $c$  diminuerait encore de  $657 \cdot 10^{-6}$ . Cela tient à ce que la chaleur latente effective de ces corps est plus grande que pour les autres corps, la chaleur latente proprement dite est augmentée de la chaleur de dissociation. D'après cela, on conçoit que la « constante de Trouton » pourrait peut-être convenir à peu près pour ces corps, si l'on corrigeait les chaleurs latentes observées de ce qui est dû à la dissociation. Dès lors, cette correction doit être plus grande pour le carbamate et le chlorure d'ammoniaque que pour le peroxyde d'azote, tandis que le méthyl-alcoolate et l'éthyl-alcoolate de chloral doivent occuper, par rapport aux précédents, une position intermédiaire.

Il est probable que la règle de Trouton n'a aucun rapport avec la température critique des corps, bien qu'on le suppose souvent, en admettant, avec Guldberg, que la température d'ébullition est à peu près le  $0,625^\circ$  de la température critique  $T_c$ , le quotient  $\frac{T_b}{T_c}$  varie, pour sept corps, d'après Nernst, depuis 0,58 jusqu'à 0,68. Si l'on introduit la température critique à la place de la température d'ébullition dans la formule de Trouton, la régularité semble diminuée.



Si l'on calcule la valeur de  $\Lambda$ , on trouve — et c'est là une régularité très marquée — que le coefficient  $B$  est toujours du même ordre de grandeur, environ 44. Si nous négligeons le terme  $CT^2$  et si nous considérons le point où  $p = 1$  millimètre,  $T = T_1$ , nous avons

$$\Lambda_1 = \Lambda_0 + 44 T_1 = RT_1 (1 + \log_e 1) = 2T_1$$

d'où

$$\Lambda_0 = -42 T_1$$

$\Lambda_0 = U_0$  est l'énergie libre et la chaleur d'évaporation au zéro absolu. Cette règle est évidemment une variante de la règle de Trouton.

De cette règle il suit que  $\Lambda_0$  doit être négatif. Cette grandeur est à peu près proportionnelle à la température d'ébullition, soit environ  $-27 T_b$ . Il existe aussi pour  $C$  une régularité qui se remarque à l'inspection des nombres calculés.  $C$ , qui est toujours positif, décroît si  $T_b$  s'accroît, et, d'après la règle de Duhring,  $C$  devrait être inversement proportionnel à  $T_b$ , soit environ  $\frac{4,7}{T_b}$  en moyenne. Pourtant, l'individualité des corps, qui fait qu'ils ne suivent pas la loi de Duhring, se fait le plus sentir dans la valeur de  $C$ .

### III

Comme nous l'avons vu, MM. Ramsay et Young ont aussi examiné quelques corps qui se dissocient. En général, ces corps se comportent comme les autres, seulement, ils donnent une très haute valeur à la constante de Trouton. J'ai calculé quelques

nombre caractéristiques pour élucider ce point, et j'ai trouvé les formules suivantes

Pour la dissociation du carbonate de chaux (Zavrieff)

$$RT \log_e p = -20\,478 + 28,3T + 0,0056T^2, \quad \frac{U}{T_b} = 28,4$$

Pour la dissociation du carbonate de baryum (Finkelstein)

$$RT \log_e p = -62\,030 + 48,1T + 0,002T^2; \quad \frac{U}{T_b} = 41,5$$

Pour la dissociation du chlorure d'ammonium (Johnson)

$$RT \log_e p = -22\,450 + 46,9T, \quad \frac{U}{T_b} = 33,8$$

Pour la dissociation de l'hydrate de baryum (Johnson)

$$RT \log_e p = -29\,000 + 37,62T - 0,00125T^2, \\ \frac{U}{T_b} = 20,5$$

La valeur de  $U/T_b$  semble donc être très variable, environ dans la proportion de 1 à 2. Pour cette grandeur, M. H. Le Chatelier avait trouvé, en 1888, des valeurs variant d'environ 23 jusqu'à 29. M. Matignon donna, en 1899, une valeur moyenne égale à 32, qui a été trouvée aussi par M. de Forcrand.

Il est aisé de se convaincre que le quotient ne peut pas être constant dans ce cas. Finkelstein trouva que le carbonate de baryum se décompose d'abord en carbonate basique et acide carbonique  $2BaCO^s = Ba^sCO^s + CO^s$ . La décomposition totale se produit plus tard seulement  $Ba^sCO^s = 2BaO + CO^s$ .

La première réaction donne une pression égale à une atmosphère à  $1\,331^{\circ}\text{C}$  ; la seconde n'atteint cette pression qu'à environ  $1\,380^{\circ}\text{C}$ . La première réaction correspond à une chaleur de  $62\,210\text{ cal}$  à  $300^{\circ}\text{ abs}$ , la seconde à une chaleur de décomposition d'environ  $61\,100$ . Pour l'une et l'autre on trouve en moyenne environ  $61\,700\text{ cal}$  et Thomsen a obtenu la valeur  $62\,200$ .

Dans le cas du  $\text{BaCO}_3$ , les deux phases de la décomposition donnent à peu près la même valeur. Ce n'est pas le cas pour la dissociation du carbonate de chaux, qui, d'après Raoult, se décompose aussi en deux temps comme le carbonate de baryum. L'équation précédente donne une valeur de  $U$  égale à  $32\,400\text{ cal}$  pour  $1\,110^{\circ}\text{ abs}$ , qui est environ la température moyenne à laquelle M. Zavieriell a opéré. Cette valeur correspond très bien à une valeur de  $30\,800\text{ cal}$  trouvée par Favre et Silbermann en décomposant le carbonate de chaux à haute température. Mais elle n'est pas du tout en accord avec la valeur  $42\,520$ , trouvée par Thomsen à  $18^{\circ}$ . Notre formule donne seulement environ  $26\,000$  à cette température, cette valeur a été trouvée par une extrapolation assez incertaine, de sorte qu'il vaut mieux prendre la valeur  $32\,400$  et la diminuer de  $3,5\text{ cal}$  par degré, d'après l'estimation de M. Nernst. Pour  $810^{\circ}$ , cela fait  $2\,835\text{ cal}$ , de sorte que la première partie de la réaction absorbe seulement environ  $29\,900\text{ cal}$ . Par conséquent, la seconde partie doit absorber  $2 \times 42\,500 - 29\,900 = 55\,100\text{ cal}$ , c'est-à-dire à peu près le double de la première. Les deux réactions semblent se développer, comme pour le carbonate de baryte, à des températures très voisines, donc le quotient  $U/T_b$  doit être à peu près deux fois plus grand pour la seconde partie de la réaction que pour

la première. Les calculs de  $U/T_b$  sont généralement exécutés avec la valeur moyenne. Il peut être intéressant de remarquer qu'en introduisant dans la formule de Trouton les valeurs directement déterminées, on obtient des irrégularités analogues. Pour cette raison, on a adopté une valeur de  $U$  calculée d'après la variation de  $p$ .

Il est caractéristique pour ces équations que  $C$  soit positif, ce qui veut dire que la chaleur de dissociation augmente avec la température. Cela tient à ce que la somme des chaleurs moléculaires des produits de décomposition excède celle des chaleurs moléculaires des corps du système initial. C'est l'inverse de ce qui arrive pour l'évaporation, où la chaleur spécifique de la vapeur saturée semble être moindre que celle du fluide. Pour la décomposition du chlorure d'ammonium et de l'hydrate de baryte, les expériences n'indiquent pas que ce  $C$  soit positif. Les mesures sont si incertaines qu'il y a lieu d'attribuer cette particularité à des erreurs d'observation.

On doit observer que l'énergie libre de la décomposition du chlorure d'ammonium est égale à peu près à deux fois  $RT \log_e p$ , parce que deux molécules,  $\text{AzH}_3$  et  $\text{HCl}$ , prennent naissance, on trouve  $A = 2$  ( $-22\,450 + 47,5\,T$ ).

Les intervalles de température entre lesquels ont porté les observations sont petits, si on les compare à l'intervalle qui les sépare du zéro absolu. Les déterminations des grandeurs  $A_0$ ,  $B$  et  $C$  deviennent de ce fait assez incertaines. Nous avons même vu que, pour l'hydrate de baryte, le signe de  $C$  est probablement inexact. Dans de telles circonstances, nous ne devons pas considérer les valeurs de  $A_0$ ,  $B$  et  $C$  calculées plus haut comme définitives. Pourtant l'incertitude n'est pas telle que l'on puisse, par exemple,

supposer que B soit nul. Dans de telles circonstances la constance de B semble digne d'attention. On peut dire avec certitude que, pour le carbonate de chaux, la valeur de C est beaucoup trop grande, la variabilité de U avec la température ne peut pas être aussi considérable que le demande la formule. Si l'on supprime C, il faut augmenter B et par conséquent, aussi  $A_0$ , de sorte que la formule devient  $RT \log_e p = -32\,511 + 40,8\,T$ . Cette formule n'est pas rigoureuse, mais elle est beaucoup plus vraisemblable que la formule donnée plus haut, dans laquelle figurent toutes les erreurs d'expérience. Peut-être cette difficulté est-elle due en partie à l'existence de deux réactions simultanées.

Si l'on suppose que  $(B - R)$ , pour le carbonate de chaux, est en réalité égal à 40, on trouve une valeur moyenne de B qui est d'environ 45. Ce nombre diffère peu de la valeur 44 trouvée pour le phénomène d'évaporation. Il semble donc possible que cette modification de la règle de Trouton soit encore valable pour ce cas-ci.

TABLEAU I — *Chaleurs de dissolution de quelques non-électrolytes ou corps très peu dissociés*

SUBSTANCE	SOLUBILITÉ EN 0/0	CHALEUR DE DISSOLUTION	
		observée	calculée
Acide succinique	2,83 à 0°C., 0,16 à 12°C., 0,182 à 4°C.	6,7 8,5 6,5	6,9 8,0 6,8
— salicylique	4,23 à 0°.	—	—
Alcool amylique	3,11 à 10°.	0,1	0,1
Aniline	7,12 à 1°.	2,1	1,4
Phénol	15,8 à 1°-5°.	4,6	4,9
Mannite	6,57 à 1°.	3,0	2,7
Chlorure mercurique	1,9 à 0°.	5,6	5,2
Acide boique	4,22 à 8°5 3,11 à 81° 2,19 à 78°		
	3,58 à 55° 10,2 à 45° 18,5 à 28° 11,84 à 50° 2,92 à 12°		

TABLEAU II — *Hydrate de calcium*

t	T	c	log c	W = RT log c	W calc	Diff	dW/dT	v	U
0	273	0,0234	0,3691-2	-1910	-1885	-25	—	+ 0,27	1 643
40	313	0,01876	0,2688-2	-2311	-2332	+ 1	- 9,6	1 799	4 714
80	353	0,01196	0,0770-2	-2938	-2942	+ 4	- 14,3	1 430	8 200
150	423	0,00446	0 0497-2	-4356	-4280	+ 24	- 19,1	5 845	15 414

## IV

Selon la théorie de van't Hoff, le phénomène de dissolution est analogue à celui d'évaporation. Nous devons donc nous attendre à ce que l'énergie se comporte de la même manière dans ces deux transformations. M. Le Chatelier a, le premier, calculé la chaleur de dissolution de quelques corps, en basant sa théorie sur la règle de Wullner.

Si l'on dissout un sel dans de l'eau, la pression de la vapeur saturée à température constante diminue. Cette diminution est, selon la règle de Wullner, proportionnelle à la quantité de sel dissous, cet énoncé correspond à la loi de Blagden, qui régit l'abaissement de la température de congélation par des additions de sels ou d'autres corps.

Ces règles peuvent être indifféremment déduites l'une de l'autre, comme l'a montré Guldberg en 1870. M. Le Chatelier donne, en 1884, son équation remarquable qui permet de calculer la chaleur de dissolution. Un an plus tard, van't Hoff calculait les chaleurs de dissolution d'un grand nombre de corps, parmi lesquels figurent, dans le tableau I, des non-électrolytes. Pour les électrolytes, il est nécessaire d'introduire une correction  $\alpha$ , de sorte que l'énergie libre devient

$$A = \alpha RT(1 + \log_e \alpha c)$$

où  $\alpha$  est le nombre de nouvelles molécules formées par la dissociation électrolytique d'une molécule-gramme de sel.

Malheureusement, la plupart des solubilités examinées se rapportent soit à de petits intervalles de température, soit à des corps qui donnent des solutions

concentrées, pour lesquelles nous ne connaissons pas les lois exactes. Voici (tableau II) les nombres obtenus pour l'hydrate de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})^2 = 74$

$$RT \log_e c = -3\,100 + 18,1T - 0,05\,T^2, \quad \iota = 2,62$$

Les valeurs de  $U$  calculées s'accordent très bien avec l'expérience

Le tableau III se rapporte à l'acide borique, compté comme anhydride  $\text{B}^2\text{O}^3 = 70$

$$RT \log_e c = -7\,159 + 30,65\,T - 0,025\,T^2$$

Dans ce dernier cas, on devrait prendre  $\iota = 2$ , parce qu'une molécule de l'anhydride en solution donne naissance à deux molécules d'hydrate  $\text{H}^2\text{O}^3\text{B}$ , on doit alors doubler  $c$ , ce qui entraîne pour  $B$  une augmentation de  $1,38\,T$ . Mais  $A_0$  et  $C$  ne sont pas changés, de sorte que  $U$  ne change pas non plus. Il est bon d'observer que la chaleur est calculée par gramme-molécule, de sorte que la valeur de  $U$  donnée dans le tableau est valable pour un gramme-molécule de  $\text{H}^2\text{O}^3\text{B}$ . Pour  $\text{B}^2\text{O}^3$ , la chaleur de dissolution est  $\iota U$ , c'est-à-dire dans ce cas  $2U$ .

Ce qu'il y a de caractéristique dans ces deux cas, c'est que  $A_0$  est négatif,  $B$  positif et  $C$  négatif. Cela provient de ce que  $dA/dT$  est positif aux basses températures et diminue à température croissante. La petite valeur de  $B$  tient à ce que nous mesurons la concentration dans une unité très grande, le gramme-molécule par litre, qui, à  $0^\circ\text{C}$  correspond à 22,41 atmosphères ou 17 030 millimètres de mercure. Il résulte pour  $B$  une diminution de 19,33. Nous voyons donc que, si nous effectuons les calculs avec les unités mêmes qui conviennent aux gaz, nous obtenons pour  $B$  des valeurs de même ordre de grandeur que dans les cas précédemment examinés.



TABLEAU III — *Acide borique*

<i>t</i>	<i>T</i>	<i>c</i>	$\log c$	$W = RT \log_e c$	<i>W</i> calc.	Diff.	$dW/dT$	<i>U</i>
0	273	0,1562	— 0,8061	— 1 000	— 1 014	+ 5	15	636
20	293	0,3164	— 0,1997	— 667	— 686	+ 17	46,8	5 372
40	313	0,5321	— 0,2759	— 369	— 375	+ 6	15,0	5 971
60	333	0,832	— 0,0679	— 103	— 85	+ 18	15,8	4 778
80	353	1,288	0,1101	— 178	— 186	+ 8	15,0	4 405
100	373	2,062	0,3144	+ 556	+ 537	— 1	12,9	4 041

TABLEAU IV — *Dissociation de la vapeur d'eau,  $RT \log_e K = 15,336 + 9,5 T - 0,000144 T^2$* 

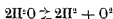
<i>T</i>	$x_{100}$	$\log c$	$-\log K$	$W = RT \log_e K$	<i>W</i> calc.	$dW/dt$
1 300	0,0027	0,4314—5	17,4185	— 103 470	— 103 506	—
1 705	0,102	0,0086—3	42,3015	— 99 770	— 99 781	9,133
2 217	1,77	0,2580—2	9,2003	— 94 886	— 94 878	8,850

## V

Passons maintenant aux équilibres homogènes

La réaction étudiée le plus soigneusement est la dissociation de la vapeur d'eau. Je donne ici (tableau IV) quelques nombres extraits du traité de Nernst  $x$  est le degré de dissociation à la pression atmosphérique

Ici  $d\Lambda/dT$  est positif et diminue quand la température croît, comme dans le cas de l'évaporation. En conséquence, B est positif et C négatif. La valeur de  $\Lambda_0 = U_0$  est  $-115.566$ , et à  $18^\circ \text{C}$  ( $= 291^\circ$  absolu), U devient  $-115.511$ . Cette quantité doit être deux fois plus grande que la chaleur de combustion de 2 grammes d'hydrogène parce que dans la réaction de dissociation 4 grammes d'hydrogène interviennent, comme le montre la formule



La chaleur de combustion a été déterminée par Berthelot et Matignon à 58 100 calories, dont le double, 116.200, coïncide avec le nombre calculé dans les limites des erreurs d'expérience. Dans le tableau,  $x$  représente la quantité d'eau dissociée en pour cent. La concordance montre que l'extrapolation a été faite avec un plein succès, ce qui tient au grand intervalle qu'embrassent les observations. Dans ces conditions, on peut dire que l'équation qui donne  $\Lambda$  est vérifiée depuis  $300^\circ$  absolus jusqu'à  $2\,238^\circ$  absolus, et il n'est pas douteux que les constantes  $\Lambda_0$ , B et C sont très exactement connues.

Il y a peut-être lieu de revenir ici sur les valeurs de U calculées et trouvées pour le chlorure d'ammo-

num et pour l'hydrate de baryum. Pour le chlorure d'ammonium, on a  $U = 44\,900$  (il faut ici multiplier par deux le nombre obtenu, parce que la molécule  $AzH^+Cl$  donne deux molécules gazeuses  $AzH^+$  et  $HCl$  en se transformant en vapeur), d'après Thomsen,  $U = 41\,900$ , nombre un peu plus petit, mais pourtant compris entre les limites des erreurs d'observation, la valeur calculée et la valeur trouvée sont donc bien concordantes. Pour l'hydrate de baryum, nous avons calculé  $U = 29\,000 - 0,00123\,T$ , ce qui donne, pour  $T = 291^\circ$  (température d'observation ordinaire),  $U = 28.894$ , nombre assez conforme à  $28\,350$  qu'a trouvé de Forcrand.

## VI

La variation d'énergie libre relative à la dissociation électrolytique peut être calculée avec une certitude relativement grande dans certains cas, qui ont été examinés par M. Noyes, et pour lesquels l'intervalle de température est du même ordre de grandeur que l'intervalle non examiné compris entre le zéro absolu et le zéro de l'échelle centigrade (Tableau V).

Les équations qui ont été employées pour le calcul montrent que  $A_0$  est toujours négatif, ainsi que  $C$ , et que  $B$  est toujours positif. Ici  $C$  est tellement grand que la dérivée  $\frac{dA}{dT}$ , c'est-à-dire  $B - 2CT$ , est toujours négative dans l'intervalle examiné. Il résulte de là que  $B + 2CT$  devient nul à une température inférieure à  $0^\circ C$ . Cette température est à  $T = 176^\circ$  pour l'eau,  $T = 119^\circ$  pour l'acide acétique,  $T = 192^\circ$  pour l'ammoniaque et  $T = 134^\circ$  pour l'acide phosphorique. A cette température, les valeurs de  $U$  et  $A$  sont

TABLEAU V — Valeurs obtenues par Noyes pour la variation

H <sub>2</sub> O, ionisation $\Lambda = -21\,420 + 29,91\,T - 0,085\,T^2$					
$t$	T	$\Lambda$ obs	$\Lambda$ calc	Diff	$d\Lambda/dT$
0	273°	-18 780	-18 795	+ 15	*
18	291°	-19 004	-19 064	- 6	16,4
25	298°	-19 181	-19 181	- 0	17,1
100	373°	-21 000	-21 040	+ 16	24,4
156	429°	-22 850	-22 987	+ 147	33,04
218	491°	-24 146	-24 753	+ 349	41,77
306	579°	-31 160	-30 801	- 359	65,00

A/H <sup>2</sup> , ionisation $\Lambda = -8\,625 + 32,63\,T - 0,0851\,T^2$					
$t$	T	$\Lambda$ obs	$\Lambda$ calc	Diff	$d\Lambda/dT$
0	273°	-6 059	-6 056	- 3	*
18	291°	-6 437	-6 331	- 6	15,5
25	298°	-6 463	-6 456	- 7	18,6
50	323°	-7 002	-6 962	- 40	21,0
75	348°	-7 612	-7 573	- 39	24,4
100	373°	-8 302	-8 284	- 18	27,6
128	401°	-9 066	-9 217	+ 154	27,3
156	429°	-10 202	-10 283	+ 81	41,3
218	491°	-12 894	-13 114	+ 219	43,4
306	579°	-18 610	-18 147	- 463	64,9

H <sub>2</sub> O evaporation $RT \log_e p =$			
$t$	T	$p$ obs	$p$ calc
-20	253°	0,96	1,00
0	273°	4,579	4,56
50	323°	92,17	90,6
100	373°	760	760,3
150	423°	3 581	3 584
200	473°	11 625	11 630
250	523°	29 843	29 110
300	573°	67 620	59 020
350	623°	126 924	90 440

*d'énergie dans la dissociation de quelques électrolytes*CH<sup>3</sup>.COH, ionisation  $A = -5\,360 + 11,66\,T - 0,0615\,T^2$ 

<i>t</i>	T	A obs	A calc	Diff	dA/dT
18	291°	— 5 306	— 6 900	— 6	"
100	373°	— 8 446	— 8 446	0	26,1
156	429°	— 10 330	— 10 391	+ 61	31,7
213	491°	— 12 940	— 12 990	+ 50	42,0
306	579°	— 18 450	— 17 486	— 664	59,2

H<sup>3</sup>PO<sup>4</sup>, ionisation

<i>t</i>	T	A obs	A calc.	Diff	dA/dT
18	291°	— 2 638	— 2 620	— 9	"
23	298°	— 2 761	— 2 749	— 12	17,6
50	321°	— 3 181	— 3 178	— 3	16,8
75	348°	— 3 689	— 3 665	— 24	20,3
100	373°	— 4 208	— 4 203	— 5	20,8
128	401°	— 4 860	— 4 876	+ 16	21,1
156	429°	— 5 585	— 5 623	+ 38	25,9

 $A = -1\,955 + 11,9\,T - 0,0446\,T^2$  $-41\,394 + 46,74\,T - 0,0027\,T^2$ 

$W = RT \log_e p$	W calc	Diff	dW/dT
— 25	— 12	— 13	"
+ 825	+ 825	0	42,5
+ 2 901	+ 2 887	+ 14	41,5
+ 4 911	+ 4 909	+ 2	40,2
+ 6 870	+ 6 869	+ 1	39,2
+ 8 788	+ 8 789	— 1	38,4
+ 10 695	+ 10 685	+ 30	38,1
+ 12 650	+ 12 495	+ 155	39,1
+ 14 550	+ 14 127	+ 323	37,0

égales et les deux courbes U et A se coupent mutuellement. En ce même point, A atteint son maximum, qui ne semble jamais pouvoir prendre une valeur positive, si l'on emploie comme unité usuelle la molécule-gramme par litre.

D'autre part, la chaleur mise en jeu dans la décomposition d'un électrolyte en ses ions, c'est-à-dire la quantité U, passe par zéro à des températures qui sont souvent accessibles à l'expérience. Ces températures sont  $T = 502^\circ$  pour l'eau,  $T = 293^\circ$  pour l'acide acétique,  $T = 318^\circ$  pour l'ammoniaque et  $T = 209^\circ$  pour l'acide phosphorique.

J'ai, pour plus de clarté, représenté A et U pour l'eau dans les courbes ci-jointes (fig. 1).

Pour faciliter la comparaison, j'ai également donné la courbe relative à l'évaporation de l'eau. De même, j'ai donné deux courbes : l'une pour  $\log k$  et l'autre pour  $\log p$  en fonction de  $\log T$ . Il est aisé de se rendre compte que les courbes pour l'ionisation et pour l'évaporation sont de même nature, les courbes pour l'ionisation sont seulement beaucoup plus entières, de sorte que les courbes relatives à l'ionisation ressemblent aux courbes relatives à l'évaporation si on réduit ces valeurs de T dans un rapport d'environ 1/7. Les points d'intersection des courbes A et U, ainsi que le point  $U = 0$ , ne sont pas accessibles à l'expérience, dans le cas de l'évaporation, parce qu'ils tombent au-dessus du point critique ( $365^\circ$  pour l'eau).

Dans sa thèse de doctorat, M. Lundén a donné les valeurs de A, U,  $\frac{dA}{dT}$  et  $\frac{dU}{dT}$  à  $25^\circ$  pour un grand nombre d'électrolytes.

A l'aide de ces nombres, on peut calculer les va-

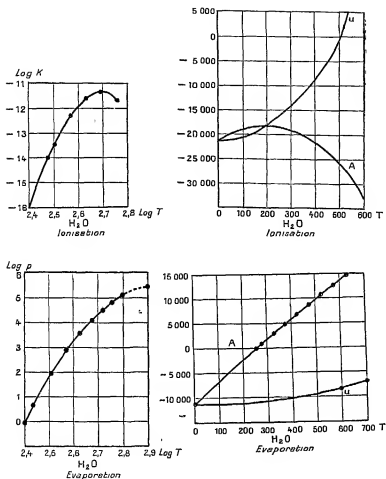


Fig 1 — Courbes donnant les valeurs de  $\log K$  et  $\log p$  en fonction de  $\log T$  et celles de  $A$  et  $U$  dans l'ionisation et l'évaporation de l'eau

TABLEAU VI — Valeurs des constantes de quelques électrolytes relatives à la variation d'énergie

	A	U	$dA/dt$	$dU/dt$	$B$ $2U/208$	$T_m$	$A_e$	B	C
H <sub>2</sub> O	- 21,430	- 13,450	- 27	+ 50	0,16	417	- 21 42 <sup>0</sup>	+ 29,9	- 0,085
Ac o-aminobenzoïque.	- 16 220	- 10 020	- 21	+ 52	0,60	179	- 17 770	+ 23,2	- 0,081
Pyridine	- 11 840	- 7 750	- 13,5	+ 53,5	0,62	165	- 13 070	+ 31,0	- 0,060
2,4,6-Triethyl-pyridine	- 9 110	- 5 510	- 12	+ 77	9,84	280	- 11 980	+ 48,2	- 0,129
AzH <sub>3</sub>	- 6 440	- 1 160	- 17,5	+ 58	0,70	209	- 8 62	+ 32,6	- 0,085
H <sub>2</sub> O <sup>2</sup> B	- 12 570	- 2 960	- 32	+ 42	1,67	(-497)	- 4 750	+ 20,2	- 0,02
p-Nitrophenol	- 9 750	- 4 810	- 16,5	+ 21	0,24	63	- 7 970	+ 4,3	- 0,035
Ac o-aminobenzoïque	- 6 750	- 3 270	- 12	+ 78	0,68	203	- 8 930	+ 26,2	- 0,064
Aminotétrazol	- 8 420	- 4 600	- 13	+ 55	0,76	226	- 12 800	+ 41,2	- 0,092
Ac cinnamique	- 6 070	- 400	- 19	+ 31	0,39	116	- 4 020	+ 12,0	- 0,052
Ac benzoïque	- 5 690	- 200	- 48,5	+ 42	0,56	167	- 6 420	+ 23,2	- 0,070
Nitro-urée (30°)	- 5 690	- 3 700	- 6	+ 100	0,91	277	- 18 31	+ 91,5	- 0,168
Ac m-oxobenzoïque	- 5 560	- 100	- 48,5	+ 26	0,40	89	- 3 980	+ 7,7	- 0,044
Ac m-nitrobenzoïque	- 4 720	- 400	- 14,5	+ 38	0,62	185	- 6 060	+ 23,4	- 0,064
Nitro-uréthane	- 4 470	- 2 980	- 5	+ 63	0,92	271	- 12 580	+ 59,7	- 0,109
Ac salicylique	- 4 060	- 800	- 11	+ 44	0,75	223	- 7 300	+ 33,1	- 0,071
CH <sub>3</sub> COOH	- 6 450	+ 410	- 22	+ 31,5	0,30	89	- 5 360	+ 14,7	- 0,062
Ac o-tolylrique	- 5 330	+ 4 310	- 22	+ 30	0,27	80	- 3 160	+ 7,8	- 0,050
Ac o-chlorobenzoïque	- 3 920	+ 2 240	- 20,5	+ 33	0,51	422	- 2 980	+ 44,4	- 0,059
Ac o-iodobenzoïque	- 3 900	+ 2 660	- 22	+ 23	0,77	15	- 770	+ 1,01	- 0,039
Ac o-nitrobenzoïque	- 3 000	+ 2 180	- 20,5	+ 29	0,30	89	- 340	+ 5,6	- 0,049
Ac o-bromobenzoïque	- 2 510	+ 3 280	- 19,5	+ 28	0,30	89	- 890	+ 8,6	- 0,047



TABLEAU VII — Moyennes des valeurs du Tableau VI pour les quatre groupes de substances

	$n$	A	U	A - U	$dW/dT$	$dU/dT$	$\frac{-B}{2C \times 298}$	$T_m$	$A_0$	B	C
Eau	4	- 21 170	- 13 450	- 8 000	- 27	+ 50	0,46	137	- 21 420	+ 29,9	- 0,085
Bases	4	- 10 975	- 6 188	- 4 137	- 16	+ 55	0,69	206	- 12 861	+ 33,8	- 0,086
Acides a U neg	10	- 6 112	- 3 121	- 3 991	+ 13 1	+ 46	0,61	182,4	- 7 819	+ 32,3	- 0,077
Acides a U pos	6	- 4 183	+ 2 130	- 6 313	- 21	+ 23,4	0,27	81	- 2 250	+ 8,7	- 0,051

leurs de  $A_0$ ,  $B$  et  $C$  de la manière suivante ( $T = 298^\circ$ ) les relations

$$\frac{dA}{dT} = B + 2C \times 298, \quad \frac{dU}{dT} = -2C \times 298$$

donnent les valeurs de  $B$  et de  $C$ , on calcule ensuite  $A_0$  d'après la formule

$$U = A_0 - C(298)^2$$

J'ai calculé ainsi les valeurs de  $A_0$ ,  $B$  et  $C$  pour tous les électrolytes discutés par M. Lundén. Les valeurs de  $A$ ,  $U$ ,  $dA/dT$  et  $dU/dT$  sont inscrites dans le tableau VI, de même que la grandeur  $\frac{-B}{29 \times 298}$  et que  $T_m$ , température à laquelle  $U$  est égal à  $A$ . J'ai divisé les électrolytes examinés en quatre groupes, comme l'a fait M. Lundén lui-même. Ces groupes comprennent l'eau, les bases, les acides pour lesquels  $U$  est négatif, et les acides pour lesquels  $U$  est positif (à  $T = 298^\circ$ ).

Il est caractéristique que  $A_0$  soit toujours négatif, ce qui revient à dire qu'au zéro absolu la dissociation électrolytique serait nulle s'il existait des solutions aqueuses à cette température.  $B$  est toujours positif — autrement on n'observerait pas de dissociation électrolytique,  $C$  est toujours négatif, et d'une grandeur telle que  $T_m$  où  $A$  et  $U$  se coupent tombe à un point inférieur à  $0^\circ\text{C}$ . La nitro-urée et le nitro-uréthane, pour lesquels cette température se trouve à  $+ 1^\circ$  et à  $+ 1^\circ\text{C}$ , font seuls exception.

Pour les quatre groupes, les valeurs moyennes sont données par le tableau VII.

En établissant ces moyennes ( $n$  donne le nombre des corps contenus dans chaque groupe), j'ai exclu les valeurs données pour l'acide borique, qui sem-

blent défigurées par quelque erreur d'observation.

U présente pour toutes les bases une valeur négative (à 298°). Quoique la chaleur de dissociation pour les bases soit environ trois fois plus grande que pour les acides correspondants, la valeur A-U est à peu près la même pour les deux groupes, ce qui provient de ce que les B et les C sont à peu près de la même grandeur pour les deux groupes. On peut en dire autant des valeurs de  $\frac{d\Lambda}{dT}$  et  $\frac{dU}{dT}$  ainsi que de  $T_m$ . Ce sont là des conséquences de la similitude des valeurs de B et de C pour les deux groupes. Pour le dernier groupe, A - U est environ 1,5 plus grand que pour les deux précédents; B a alors une valeur très petite, d'où il suit que  $T_m$  devient aussi très petit, de même que  $\frac{-B}{2C - 298}$ , C a une valeur qui est environ les 60 0/0 des valeurs correspondantes dans les groupes précédents. La petite valeur de  $\Lambda_0$  entraîne pour U une valeur positive, déjà à des températures aussi basses que + 25° C.

## VII

Il y a encore une autre sorte d'équilibre qui a attiré beaucoup l'attention. c'est l'équilibre des systèmes condensés où n'interviennent ni gaz ni solutions diluées. Le cas le plus simple est la liquéfaction d'un corps solide. Van't Hoff a étudié ce cas dans un mémoire qui figure dans le volume jubilaire dédié à Boltzmann. Il a montré que le coefficient B est, dans de tels cas, très petit, M. Nernst suppose même qu'il est nul. Une revision de ces déterminations semble nécessaire, quand on aura élucidé la question de la variation de la chaleur spécifique avec

la température aux basses températures Il ne semble pas que B soit absolument nul. Dans ce cas, aussi bien que dans celui des équilibres gazeux correspondant à de hautes températures, cas étudiés par Nernst, le coefficient B est relativement petit Pour l'évaporation avec ou sans dissociation et pour la dissolution, le coefficient B est grand et égal à environ 44 C est du même signe que  $A_0$  et différent de B, excepté dans quelques cas de dissociation Pour la dissociation électrolytique, A et C sont de même signe et B de signe opposé, le coefficient C joue alors un grand rôle

### VIII

Il ne me reste plus maintenant qu'à vous exprimer ma sincère gratitude pour l'intérêt avec lequel vous avez suivi ces conférences Les jours trop peu nombreux qu'il m'a été permis de travailler dans les salles de cette université célèbre m'ont procuré une joie vive J'ai eu le grand honneur d'échanger des opinions avec un grand nombre d'entre vous, ce qui, j'espère, sera de la plus grande utilité pour ma production scientifique future J'ai éprouvé une satisfaction extrême à voir comment vous travaillez ici d'après les méthodes les plus modernes et les plus exactes, en suivant les idées les plus éclairées et les plus ingénieuses Quand je serai parti d'ici pour visiter l'autre grande république, je reviendrai souvent, dans mes pensées, à cette glorieuse université, à ses professeurs érudits, distingués et illustres, à ses étudiants intelligents et actifs

---

# LES ATMOSPHÈRES DES PLANÈTES <sup>(1)</sup>

---

D'après la théorie cosmogonique de Laplace, qui est acceptée par la majorité des astronomes et des physiciens, toutes les planètes étaient formées initialement de masses gazeuses. C'est encore le cas du Soleil dont toute la masse est un mélange de divers gaz, soumis à une pression énorme à l'intérieur de l'astre, de sorte que le poids spécifique du Soleil est environ 1,4. Dans les parties extérieures de cette boule gazeuse, la densité diminue rapidement, et on y voit des nuages denses qui émettent vers le monde extérieur ce que nous appelons la lumière du Soleil.

Les poids spécifiques 1,35 et 0,71 des grandes planètes, Jupiter et Saturne, sont encore plus faibles que celui du Soleil, ce qui fait supposer que ces corps célestes sont aussi composés de gaz. Dans les parties extérieures flottent des nuages, qui, par suite de la rapidité de la rotation, environ 10 heures, se groupent en bandes parallèles à l'équateur.

Les deux planètes plus distantes du Soleil Uranus et Neptune, possèdent, il est vrai des poids spécifiques plus élevés, 2,21 et 2,42, mais leur apparence est si semblable à celle des planètes voisines, Saturne

(1) Conférence faite à la Société de Chimie physique le 8 mars 1911

et Jupiter, que l'on est conduit à conclure que ces corps célestes sont également formés de masses gazeuses, mais leur volume relativement faible et leur basse température, bien inférieure à celle de Saturne ou de Jupiter, expliquent leur densité relativement grande.

Ces planètes n'ont pas d'atmosphère, du moins dans le sens usuel que nous attribuons à ce terme, pour qu'il y ait une atmosphère, il est nécessaire que la densité subisse une brusque discontinuité. L'existence d'une surface solide ou liquide, au-dessous de la masse gazeuse, est nécessaire pour que l'on donne au gaz surnageant le nom d'atmosphère. Parmi les planètes, il n'y a que Mercure, Venus, la Terre et Mars, c'est-à-dire les plus proches du Soleil, qui possèdent une croûte, si nous exceptons les petites planètes qui circulent autour du Soleil, entre les orbites de Mars et de Jupiter. Ces dernières planètes sont si petites qu'elles ne pourraient retenir ni gaz, ni fluides susceptibles de se vaporiser. Elles se composent donc probablement de corps solides, et sont, à cause de leurs petites dimensions, refroidies et glacées jusqu'au centre.

En ce qui concerne leur atmosphère, elles sont dans la même situation que notre Lune. Cet astre a sans doute possédé autrefois une atmosphère semblable à celle de la Terre. D'après Sir George Darwin, la Lune a dû primitivement faire partie de la Terre, dont elle formait une excroissance qui finalement se sépara du corps maternel, en s'emparant d'une fraction de ses parties extérieures. La Lune possédait sans doute, en ce temps, une atmosphère notable. On croit encore en voir la manifestation dans de grands espaces clairs qui s'étendent assez loin d'un côté de quelques cratères lunaires. On suppose souvent qu'ils sont couverts de

cendres volcaniques transportées par le vent, ce qui exige une atmosphère assez dense (V p 92) La température s'élève dans les parties de la Lune par rapport auxquelles le Soleil se trouve au zénith à plus de  $150^{\circ}\text{C}$ . A cette température, la vitesse d'une partie notable des molécules des gaz atmosphériques communs, comme l'azote, l'oxygène, l'eau et l'acide carbonique, est tellement grande que ces molécules sont projetées dans le vide sans qu'elles puissent jamais revenir à la Lune. La plus grande partie de ces gaz s'est ralliée à la Terre. Les gaz plus lourds de l'atmosphère de la Lune, s'ils en trouvaient, ont dû probablement y rester. Dans ce cas, ces gaz devaient posséder un point de congélation assez élevé, ils ont dû distiller vers les parties les plus froides de la Lune, au voisinage des pôles où la température atteint peut-être  $100^{\circ}$  absolu et ils ont dû se condenser là. C'est pourquoi on ne peut déceler trace d'une atmosphère dans la Lune, quand on observe une étoile qui disparaît en arrière de la maigre lunaire. Les astronomes estiment que la quantité d'air sur la Lune correspond à moins d'un dix-millième de l'atmosphère terrestre. On peut considérer cette atmosphère comme inexistante.

Cette absence d'atmosphère se manifeste par la petite quantité de lumière que la Lune réfléchit. La fraction de lumière réfléchie ne s'élève qu'à 13 pour 100. Cette singularité — le pouvoir réfléchissant des planètes est en moyenne supérieur à 50 pour 100 — est due à l'absence de poussières et de nuages, qui à la surface de la Lune réfléchiraient la lumière à un haut degré. Par exemple, la surface de Vénus ne nous est jamais visible parce qu'elle est couverte de nuages. Le pouvoir réfléchissant de cette planète s'élève à 0,76, nombre qui coïncide à peu près avec celui que donne la neige (0,80 selon Zöllner). Les 13 pour

100 qui caractérisent la Lune sont de l'ordre de grandeur qu'on peut attendre d'une croûte solide et desséchée. Langley compare le pouvoir réfléchissant de la croûte lunaire à celui du grès jaune.

Les petites planètes qui se trouvent entre les orbites de Mars et de Jupiter ont des masses inférieures à celle de la Lune. D'où il faut conclure que leurs atmosphères sont tout au moins aussi négligeables que celle de la Lune.

La même conclusion s'applique à Mercure qui, d'après les observations de Schiaparelli, tourne toujours la même face vers le Soleil. Certes, sa masse est à peu près le double de celle de la Lune, mais, en revanche, sa température absolue est, à cause de sa proximité du Soleil, environ 1,7 fois plus haute, et son diamètre est de 23 0/0 supérieur à celui de la Lune. Au point de vue de l'existence d'une atmosphère, cette planète se trouve donc à peu près dans les mêmes conditions que la Lune. Cette conclusion est confirmée par le faible pouvoir réfléchissant de cette planète qui est, en effet 0,14, celui de la Lune étant 0,13.

Il ne nous reste à considérer que trois planètes possédant une atmosphère, savoir Vénus, la Terre et Mars. En ce qui concerne Vénus, un grand nombre d'observateurs sont d'accord pour admettre que cette planète se comporte comme Mercure, c'est-à-dire tourne toujours la même face vers le Soleil. Si cette manière de voir était exacte, l'atmosphère de cette planète devrait être presque aussi épaisse que celle de la Lune ou de Mercure. Mais, en réalité, on observe que Vénus est entourée d'une atmosphère plus épaisse que celle de la Terre. Dans cette atmosphère flottent des nuages si denses que nous n'observons jamais la surface de la planète. Le pouvoir réfléchissant de cette



atmosphère — dont nous n'observons que les parties les plus hautes, situées au-dessus des nuages — est si grand, que les pointes du croissant se trouvent à une distance inférieure à 180 degrés, et peuvent même se confondre, de sorte que la planète prend l'aspect d'un anneau brillant. Tous les observateurs sont également d'accord sur ce point que Vénus possède une atmosphère plutôt plus dense que celle de la Terre. Il faut en conclure que cette planète tourne à peu près aussi vite autour de son axe que ses voisins la Terre et Mars. La durée du jour sur Vénus a été déterminée à 23,35 heures, par quelques astronomes, et ce nombre semble très probable. Les nombres correspondants pour la Terre et Mars sont 23,94 heures et 24,62 heures (révolution sidérale), de sorte que le jour terrestre est à peu près la moyenne du jour de ses deux planètes voisines (1).

Le pouvoir réfléchissant (l'albedo) de Vénus est 0,76, c'est-à-dire à peu près le même que pour la neige fraîchement tombée (0,80 d'après Zöllner). Cela tient à la grande transparence des couches atmosphériques au-dessus des nuages, qui réfléchissent la lumière à peu près comme la neige. Les planètes extérieures ont un pouvoir réfléchissant moindre, 0,52 pour Neptune, 0,60 pour Uranus, 0,62 pour Jupiter et 0,72 pour Saturne. Si leurs atmosphères étaient aussi transparentes que celle de Vénus, ou de la Terre dans ses parties supérieures, elles auraient le même pouvoir réfléchissant que Vénus sans doute, car leurs surfaces sont complètement couvertes de nuages. Mais il n'en est pas ainsi, leurs atmosphères donnent des

(1) Postérieurement à la rédaction de cette conférence, M. Belopolski a déterminé la durée du jour sur Vénus et a trouvé qu'elle était d'environ 29 heures (*Comptes rendus* 153, 43, 3 juillet 1914).

spectres d'absorption très marquées, spécialement celle d'Uranus et plus encore celle de Neptune. Cela est manifeste d'après les photographies (fig. 2) reproduites d'après un mémoire de Slipher, l'habile observateur de l'observatoire de M. Lowell à Flagstaff Arizona. Nous remarquons en particulier une forte absorption dans le voisinage de la ligne F, qui appartient à l'hydrogène. Nous concluons de là, avec Slipher, que l'hydrogène abonde dans l'atmosphère des planètes les

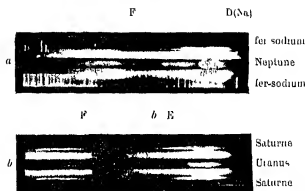


Fig. 2 — Spectres de Neptune, d'Uranus et de Saturne, d'après Slipher

- a) Le spectre de Neptune entre deux spectres de comparaison (Fe—Na)
- b) Le spectre d'Uranus entre deux spectres de Saturne. Les lignes F d'hydrogène sont très marquées dans les spectres de Neptune et d'Uranus, qui sont du reste caractérisés par une grande absorption

plus éloignées. Ce gaz se trouve aussi dans l'atmosphère terrestre, quoique en très petite quantité dans les régions très hautes de l'air qui doivent être les plus riches en hydrogène, mais cette partie de notre atmosphère est si insignifiante qu'un observateur placé

à l'extérieur de la Terre ne pourrait probablement pas l'observer.

L'observation de Shipher est très intéressante. Il résulte de la théorie de Laplace, que les gaz qui existent dans les parties extérieures du Soleil devaient aussi se trouver dans la nébuleuse gazeuse d'où les planètes se sont séparées. Les atmosphères primitives des planètes devaient donc se composer des mêmes gaz que nous observons dans les parties qui surplombent les nuages solaires. Parmi ces gaz se trouvent des vapeurs métalliques qui devaient se condenser bientôt, pendant le refroidissement des planètes. De l'hydrogène, de l'hélium, des carbures d'hydrogène, du cyanogène, et en moindre proportion, de l'oxygène libre et peut-être de l'azote libre et des gaz nobles les accompagnent. Parmi les corps, les carbures d'hydrogène, et le cyanogène sont caractéristiques pour les comètes, qui d'autre part possèdent probablement la composition des météorites, c'est-à-dire contiennent des métaux, parmi lesquels le fer et le nickel, qui sont très apparents dans les gaz du Soleil. On y distingue en outre, des gaz nobles, des silicates, du soufre, du phosphore, etc.

L'atmosphère primitive de notre Terre présentait probablement cette composition. Quand la température s'abaissa, les métaux et les silicates se condensèrent. Il resta dans l'atmosphère, de l'hydrogène, des hydrocarbures et du cyanogène, tous corps très réducteurs, qui formèrent, avec l'oxygène primitif, de l'eau et de l'acide carbonique, quand la température s'abaissa à environ 1 500° C. L'eau et l'acide carbonique furent mêlés à la masse des silicates qui se solidifièrent finalement. La Terre posséda dès lors une atmosphère réelle. Par suite du refroidissement continu et de la solidification progressive de la croûte,

l'eau et l'acide carbonique d'abord dissous dans les silicates se dégagèrent dans l'atmosphère, comme cela se passe encore lors des éruptions volcaniques.

L'on sait que ces deux gaz sont décomposés par les plantes en oxygène et matières organiques, qui ont donné naissance entre autres aux houilles fossiles. On peut dire schématiquement que ces deux gaz donnent de l'oxygène, du carbone et d'autres produits intermédiaires que nous négligeons pour le moment. Cette réaction se produit sous l'influence de la lumière grâce à la chlorophylle qui agit comme catalyseur. La théorie affirme que les réactions par catalyse se font aussi sans catalyseurs, quoique alors d'une manière très lente. Nous sommes donc autorisés à conclure que la décomposition de l'acide carbonique en oxygène et carbone s'effectua également sous l'influence de la lumière, en l'absence de plantes chlorophyllifères. Dans les temps des époques géologiques, cette décomposition fut presque complète, de sorte que tout l'acide carbonique apporté à l'air fut transformé. L'oxygène produit se combinait, par exemple sous l'influence d'oxides, avec l'hydrogène ou les hydrocarbures et le cyanogène de l'atmosphère qui de cette manière se purifia, pour ainsi dire, de ces gaz réducteurs, en donnant de l'eau (qui se retrouve maintenant dans la mer), de l'oxygène libre, et de l'azote résultant de la combustion du cyanogène.

Un professeur, de Bruxelles, Kuene, attira l'attention en 1856 sur le fait que la masse de l'oxygène de l'atmosphère est à peu près chimiquement équivalente à celle du carbone fossile contenu dans la croûte terrestre. Il en conclut qu'initialement il n'y avait pas d'oxygène dans l'atmosphère. Le grand physicien, Lord Kelvin, qui s'intéressait si vivement aux questions de physique cosmique, était un ardent par-

tisan de cette théorie. De nouveaux calculs, dans lesquels on tint encore compte des sulfures, montrèrent que les substances réductrices contenues dans la croûte, surpassent de beaucoup la quantité d'oxygène contenue dans l'air. Il est très probable, d'après cela, que l'atmosphère primitive consistait en gaz réducteurs, comme nous l'avons supposé, et ne contenait pas d'oxygène.

La Terre s'est refroidie assez vite quand la croûte fut formée. Certes les hydrocarbures et le cyanogène absorbaient un grand nombre des rayons émis. La température des couches atmosphériques était en conséquence très haute et les nuages ne se formaient que dans des régions très élevées. Mais ces nuages possédaient eux-mêmes une haute température et rayonnaient abondamment vers le vide céleste. Quand la température de la croûte fut tombée à 365° (point critique de l'eau), l'océan commença à se former, et une réaction vive prit naissance entre l'eau condensée et les minéraux. La contraction due au refroidissement, provoqua des affaissements, et l'eau condensée put ainsi se rassembler dans des bassins. Sur les parties de l'écorce qui dominaient l'eau, circulèrent des fleuves. Et, par son action mécanique et chimique, l'eau, aidée par l'acide carbonique, modela la face du globe.

L'oxygène, qui dans l'air avait pris son développement, était à l'abri des corps réducteurs qui subsistaient dans l'intérieur de la Terre. L'écorce forma une sorte de membrane semi-perméable que franchirent les exhalations volcaniques contenant spécialement de l'eau et de l'acide carbonique accompagnés des gaz atmosphériques séparés du magma fluide interne. A mesure que le magma se solidifiait à la faveur du refroidissement progressif, il s'en séparait de nou-

velles quantités d'eau et d'acide carbonique. L'océan s'accrut. L'acide carbonique consommé par la transformation partielle des rocs silicatés, fut transporté à l'océan sous forme de calcaires, et remplacé dans l'air par de nouvelles quantités qu'exhalèrent les volcans.

Quand la température s'abaissa jusqu'à environ 60°, la vie organique fit son apparition sur la Terre. L'air était alors riche de vapeur d'eau et d'acide carbonique, les conditions étaient favorables au développement de la végétation et on pen de temps toute la Terre qui n'était pas couverte d'eau, devint le siège d'une vie végétale exubérante. La transformation de l'acide carbonique se fit dès lors beaucoup plus vite qu'auparavant, de sorte que l'atmosphère tendit vers la composition actuelle. Quand le volcanisme eut diminué, la consommation de l'acide carbonique surpassa la production, et la proportion de ce gaz diminua dans l'atmosphère. En conséquence le rayonnement vers le vide céleste, s'accrut et la température s'abaissa. Durant d'autres périodes, le volcanisme fut en recrudescence, ce qui augmenta simultanément la teneur en acide carbonique de l'air. Le climat prit un caractère plus insulaire, la vie végétale s'activa ainsi que la carbonatation des rocs. L'afflux de l'acide carbonique fut compensé de cette manière et fut même peut-être plus tard dépassé. Les variations de l'activité volcanique causèrent ainsi des changements de climat. Pendant les périodes où l'air fut riche de gaz carbonique, une température d'orangerie prévalut, ainsi que cela se passe au Congo et dans l'Amazonie. Quand l'atmosphère s'appauvrissait en acide carbonique, le climat devenait en général plus froid, et la végétation moins active.

L'instabilité des conditions atmosphériques actuel

les, en ce qui concerne le gaz carbonique, ressort des données numériques suivantes. On évalue la quantité d'acide carbonique, transportée à l'océan par les rivières sous forme de carbonates, à 1 600 millions de tonnes par an. La quantité d'acide carbonique contenue dans l'air s'élève à 2, 3 billions de tonnes. La carbonatation des rocs pourrait donc consommer l'acide carbonique de l'air en 1 400 ans. Les réserves d'acide carbonique qui sont recueillies dans l'océan augmenteraient ce nombre d'environ 7 000 ans. Ce temps, qui nous semble assez long comparé au temps historique, est à peu près insensible par rapport aux périodes géologiques.

La végétation consomme annuellement environ 2 0/0 de l'acide carbonique. Mais, par la décomposition spontanée ou la combustion des restes végétaux, la plus grande partie du carbone que ceux-ci renferment est restituée à l'atmosphère. L'excès du charbon produit sur celui qui est transformé en acide carbonique, est conservé dans les tourbières. On admet que sa proportion est du même ordre de grandeur que celle du carbone consommé dans la carbonatation des rocs. La combustion actuelle de la houille et du pétrole, par l'homme, surpasse d'environ dix fois la formation nouvelle du charbon. Cette combustion ne semble pas pouvoir durer plus de quelques millénaires. Après ce bref délai, durant lequel il est probable que la végétation et l'effritement subiront une recrudescence, l'état normal reprendra son cours.

L'eau contenue dans l'air est également consommée en partie par l'effritement, pour la formation d'hydrates. Plus la température est basse, plus il entre d'eau dans la composition des hydrates. Mais la proportion actuelle de l'eau suffira pour un temps beaucoup plus long que la proportion de l'acide car-

bonique La quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air est à peu près équivalente à la quantité totale d'acide carbonique contenue dans l'air et dans l'océan, mais elle n'est que la cent-milième partie de l'eau océanique Et actuellement, il semble que l'effritement consomme beaucoup plus d'acide carbonique que d'eau Le déficit en acide carbonique se fera donc beaucoup plus tôt sentir que la disette en eau, mais celle-ci se fera certainement sentir, bien que ce soit seulement dans des milliards d'années

On calcule la température moyenne de Venus, d'après sa distance au Soleil, à environ 60° C Les nuages épais qui la couvrent diminuent probablement ce nombre, qui doit aussi dépasser sensiblement celui qui est attribuable aux régions polaires de cette planète. Les conditions semblent donc favorables au développement d'une vie végétale abondante dans ses parties les plus froides Les nuages épais interceptent les rayons solaires et nul rayon ne pénètre jusqu'à la surface de la planète, le tout évolue dans une atmosphère à peu près saturée d'humidité, dont témoigne la présence des nuages Cette atmosphère renferme probablement de grandes quantités d'acide carbonique La circulation doit y être rapide La croissance des organismes, leur déclin et leur décomposition après la mort doivent rapidement se succéder suivant la loi qui caractérise tout développement primitif De telles conditions correspondent, semble-t-il à une époque où l'influence du gaz carbonique joue un rôle prépondérant Le temps aidant, la température s'abaissera quand le Soleil rayonnera moins de chaleur L'air sera plus pur, l'écorce sera plus épaisse et l'apport de gaz carbonique par les exhalations volcaniques sera moins abondant Le développement des plantes et des animaux sera moins rapide et plus



tranquille, il y aura place pour des organismes moins primitifs, ceux-ci pourront s'élever dans l'échelle des êtres et Vénus prendra parmi les planètes, la place souveraine que la Terre désormais glacée aura perdu.

Sur la Terre, la disette d'acide carbonique et d'eau s'accroîtra à mesure qu'augmentera l'épaisseur de l'écorce. Le climat s'identifiera de plus en plus à celui des steppes et des déserts. La triste stérilité de ces régions a été décrite, dans ces derniers temps, par nombre de savants voyageurs. La diminution de la teneur en vapeur d'eau dans l'air fait s'accroître le rayonnement direct du Soleil, et les différences de température s'exagèrent entre le jour et la nuit. La surface des roches se couvrit de fissures, qui en s'élargissant provoquent la chute des blocs. Ceux-ci sont attaqués par le sable charrié par les vents, et sont finalement transformés en sable ou en poussière. Après un ouragan, ces poussières restent suspendues dans l'air pendant plusieurs jours. La pluie réunit ces poussières en une masse pâteuse, qui s'écoule lentement vers des dépressions où elle se rassemble pour former des espèces de lac dont la surface se dessèche. Ces lacs sont appelés « khévir » en Perse, « hajir » en Turkestan. Le grand khévir de Perse a une superficie d'environ 53 000 kilomètres carrés, ce lac boueux est donc aussi grand que le lac de Michigan. Hedin a creusé une cavité dans la surface desséchée de ce khévir. A une profondeur de 10 centimètres il a trouvé une croûte saline de 7 centimètres et au-dessous une couche d'argile à moitié sèche de 15 centimètres. Sous cette couche, l'humidité s'accroît avec la profondeur. Buhse analysa la croûte supérieure de couleur gris jaunâtre et trouva 50 0/0 de sable insoluble, 16,7 0/0 de carbonate de chaux, 6,1 0/0 d'oxyde

de fer, 53 0/0 de chlorure de sodium et 2,1 0/0 d'oxyde d'aluminium. La grande teneur en sels empêche absolument le développement de toute végétation, de sorte que cette région est encore plus stérile que le désert de sable.



Fig. 3 — Les « canaux » et « lacs » de Mars, d'après Lowell

a) Le 31 août 1894

b) Dessin donnant tous les détails vus entre 27 août et 2 sept. 1894  
 Dans la partie supérieure on voit « la mer australe ». Le plus grand lac est le « lac du Soleil ». À droite et en dessous de celui-ci un grand nombre de canaux, qui aboutissent à des « lacs ».

Sur la planète Mars, les conditions semblent correspondre assez bien aux précédentes. Mars est sans doute un désert absolu de température d'environ  $30^{\circ}$  au-dessous de zéro. Les lacs sont des formations correspondant au khévir et contiennent de grandes quantités de sels. Si la vapeur d'eau provenant du pôle insolé, passe sur une telle surface, les sels se dissolvent en partie et la solution humecte le sable. Celui-ci perd alors sa couleur rouge clair, due à la présence d'oxyde de fer, et forme une boue de couleur foncée. Les parties qui sont ainsi colorées s'appellent lacs ou canaux (fig. 3). Leur direction sensible-

ment rectiligne dépend probablement de ce que les dépressions résultent d'effondrements de la croûte martienne le long de lignes de rupture. Il existe des lignes semblables dans la croûte terrestre. On voit d'après la figure 4 qui représente de telles lignes de

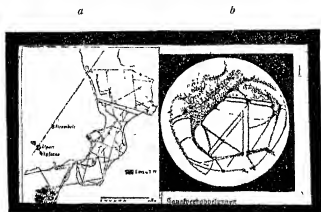


Fig 4a — Les principales lignes géotectoniques de l'Italie du Sud, d'après Hobbs. On observe entre autre un grand nombre de lignes doubles.

Fig 4b — Dedoublement des canaux martiens le 20 juin 1890, d'après Schiaparelli. Un certain nombre de canaux ne sont pas dedoublés.

rupture dans la Calabre, d'après Hobbs, qu'il existe sur terre l'analogue des canaux doubles de Mars. Cerulli qui observa Mars à l'aide d'un télescope puissant, observa que les canaux ne sont pas continus, mais consistent en de nombreuses taches noires qui sont orientées suivant des lignes à peu près droites. L'œil, qui ne peut pas bien discerner les détails, régularise le phénomène en identifiant les taches sombres avec des lignes droites (canaux). La figure 5 montre quelques taches de ce genre, taches qui,

d'après ce qui vient d'être dit, correspondent aux khévir de la Perse. On voit aussi à gauche une formation qui ressemble beaucoup à une fissure, mais qui n'est pas du tout rectiligne. La grande partie sombre, en forme de pont, est le « lac du Soleil », il



Fig. 5 — Mars le 6 octobre 1909 à 21 h. d'après Antoniadi

est réuni aux mers voisines par des « canaux » qui présentent des élargissements. On voit aussi sur cette figure quelques canaux doubles et des canaux jusque dans la mer (voir aussi fig. 8b). Ceux-ci dépendent probablement de fissures dans la croûte au-dessous du khévir. Des gaz volcaniques tels que la vapeur d'eau et l'acide carbonique montent dans les fissures jusqu'à la surface qu'ils mouillent et assombrissent. Il est probable que ces gaz sont réducteurs, comme les gaz qui proviennent de l'intérieur de la Terre et qui contiennent, entr'autres, de l'acide sulf-

hydrique. Ces gaz réducteurs colorent les sels de fer contenus dans le khévir en noir verdâtre, qui est la couleur caractéristique des canaux et des mers de Mars. Si la surface des khévirs martiens se congèle, elle se couvre bientôt de poudre rouge empruntée au désert avoisinant, c'est en général en hiver que les canaux sont le siège de ce phénomène. La figure montre une partie blanche dans le « lac du Phénix », qui est seulement en partie dégélé (à droite). Ce lac est très près de l'équateur, et pourtant il est probablement couvert de neige quand le soleil est au zénith. Cela montre que la température dans les parties les plus chaudes de cette planète ne s'élève pas jusqu'à zéro, même à midi. Il y a deux autres parties blanches sur la figure, savoir le pôle nord, en bas de la figure, et une île, dans le voisinage du pôle sud, en haut. Là, la glace ne disparaît jamais. Il y a probablement d'après cela, dans ces espaces, formation d'une sorte particulière de glaciers probablement très peu épais.

Le pouvoir réfléchissant de Mars, 0,22 est très petit, il est pourtant de 70 0/0 supérieur au nombre correspondant pour la Lune. Il y a donc une atmosphère sur Mars mais elle est insignifiante, Lowell suppose que sur chaque mètre carré de la surface de Mars se trouve environ 22 0/0 de la masse d'air qui repose sur un mètre carré de la surface terrestre. Cette évaluation est très incertaine, pourtant tous les observateurs admettent, d'un commun accord, que l'atmosphère de Mars est beaucoup moins dense que celle de la Terre. On voit rarement des nuages dans l'atmosphère de Mars. La figure 6 montre un dessin de Molesworth, qui a été regardé comme représentant un nuage. Par contre des brouillards sont très répandus. Aussitôt que le Soleil a dépassé le zénith d'envi-

ron 45°, un brouillard léger se forme qui voile les détails. Il en est de même pour les nuages de poussière jaune soulevée par les vents. Un tel cas a été décrit par Antoniadi (voir la figure 7). La présence d'une atmosphère sur Mars est encore prouvée par l'apparition de grandes taches blanches dans les régions polaires durant l'hiver. Ces taches sont

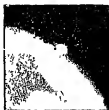


Fig. 6 — Nuage au terminateur de Mars observé par Molesworth le 7 mars 1901

évidemment dues à une précipitation de neige ou de gelée blanche. On voit comment vers le solstice d'été ces parties blanches disparaissent (fig. 8 et 13) en donnant naissance à de sombres bordures dans lesquelles on a voulu voir jusqu'ici de l'eau fluide, mais qui sont probablement analogues à des khévirs dont la surface est devenue humide.

On peut aisément se figurer ce que sera l'avenir de cette planète morte, image probable de notre planète à son déclin, ce qui ne pourra guère se produire qu'après des milliards d'années. L'oxygène, qui, d'après les observations de Shipher se trouve probablement dans son atmosphère est aussi consommé lentement par l'effritement (oxydation de composés ferreux) et par la combinaison avec l'azote sous l'influence des décharges électriques. Finalement il ne

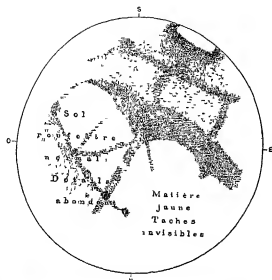


Fig 7 — Antomadi Nuages de poussières jaunes, 1909

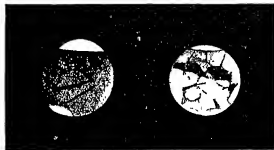


Fig 8a — Mars le 8 avril 1907 Le pôle supérieur est entouré par une zone sombre

Fig 8b — Mars le 14 juillet 1907 Les parties sombres (les « mers ») sont sillonnées par des lignes noires (« canaux »), d'après Lowell

restera que des gaz inertes, qui se condenseront à leur tour quand la chaleur du Soleil aura suffisamment diminué. Les conditions seront à peu près les mêmes que sur la Lune, ou pourtant l'atmosphère est encore plus éliminée. Aussi voyons-nous sur cet astre des formations rectilignes, qui traversent des montagnes et des dépressions comme font les fissures de l'écorce terrestre. Ces fissures de la Lune, appelées rayons, divergent souvent à partir d'un cratère et sont remplies de quelque corps blanchâtre, probablement du verre volcanique rempli de bulles. Dans d'autres cas, ces fissures ne sont pas remplies. Elles se sont formées probablement alors que la Lune avait déjà une écorce très massive. Ces fissures sont souvent garnies de petits cratères, qui ont aussi leur analogue sur la Terre, par exemple dans les petits cratères qui se sont formés le long de la fissure par laquelle la lave s'est écoulée lors de l'éruption Laki en Islande, en 1783.

La croûte est devenue si épaisse que les phénomènes volcaniques ont disparu. Les gaz libérés par la solidification progressive du magma ont une pression trop faible pour traverser des fissures remplies depuis des milliers d'années. Mais antérieurement à cette période de faiblesse, ils exercèrent une action formidable, dont les conséquences sont — à cause de l'absence d'une atmosphère nivellante et de l'échauffement lent pendant la longue période (27,32 jours), d'une révolution — encore visibles sur la face de la Lune. Les effets de ces éruptions furent d'autant plus grands que la pesanteur est sur la Lune six fois plus faible que sur la Terre, de sorte qu'une explosion d'une certaine violence a pu projeter des masses six fois plus grandes sur la Lune qu'elle ne l'aurait pu faire sur la Terre.



# LES CONDITIONS PHYSIQUES

## SUR

# LA PLANÈTE MARS <sup>(1)</sup>

---

Depuis la découverte des canaux énigmatiques de Mars par Schiaparelli, cette planète a vivement excité l'intérêt, non seulement des savants, mais aussi du grand public.

Ici, en France, le célèbre planétographe Flammarion a écrit une monographie excellente de *la Planète Mars*, et en Amérique M. Lowell a voué son activité à l'étude de ce monde voisin et résumé les résultats de ses expériences dans un livre de vulgarisation intitulé *Mars as an abode of life*.

Tous deux concluent de même qu'il leur paraît inévitable que cette planète soit peuplée d'êtres intelligents, êtres qui nous surpassent dans l'application des lois naturelles pour les constructions hydrauliques. Les canaux atteignent souvent des longueurs de plusieurs milliers de kilomètres et une largeur moyenne d'environ 15 kilomètres. Ils sont — disent ces auteurs

(1) Conférence faite à la Société française de Physique le 13 mars 1911.

— dans la plupart des cas absolument rectilignes. Pour que ces canaux fonctionnent, il est nécessaire que la surface de Mars soit complètement sphérique et qu'il ne s'y trouve plus ni montagnes ni plateaux élevés. S'il n'en était pas ainsi, les ingénieurs martiens auraient dû suivre des lignes de niveau qui ne seraient pas nécessairement rectilignes, ou, ce qui est plus exact, qui ne coïncideraient pas nécessairement avec des grands cercles du sphéroïde.

Pourtant cette idée semble très peu satisfaisante au point de vue scientifique. On peut expliquer *tout* si l'on suppose l'intervention d'une intelligence sans égale chez nous, une telle interprétation est sans valeur scientifique. Il faut donc chercher s'il n'existe pas des formations à peu près rectilignes analogues sur la Terre, qui puissent être regardées comme des modèles des dits canaux de Mars. Or il s'y trouve de telles lignes régulières qui traversent les montagnes et passent au-dessous des mers sans se soucier des contingences topographiques.

Les figures 9 et 10 donnent des exemples de telles lignes dites géotectoniques, dessinées par M. Suess, de Vienne. L'une représente les lignes géotectoniques, de la région de Vienne, où des tremblements de terre sont très fréquents. Trois lignes convergent vers un point proche de la ville de Wiener Neustadt. L'une est dite la « ligne de Kamp », parce que la rivière de Kamp suit cette ligne sur une grande partie de son parcours. L'autre ligne, qui va de Vienne à Wiener-Neustadt, est appelée la « ligne thermique », parce qu'il s'y trouve un grand nombre de thermes, c'est-à-dire de sources chaudes.

Ces sources chaudes, qui sont utilisées pour des baignades thérapeutiques, montrent que les eaux et le gaz de l'intérieur de la Terre viennent à la surface par cette



voie. La troisième ligne est appelée la « ligne de Murz ». Deux rivières suivent cette ligne, représentée par une vallée où a été construite la grande ligne de chemin de fer qui va de Vienne à Bruck. Les lignes géotectoniques sont de grandes fissures de la croûte terrestre. Par suite de la contraction due au lent refroidissement de l'intérieur de la Terre, les couches extérieures s'abaissent le long de fissures qui offrent la moindre résistance.

Nous voyons que les lignes ne sont pas absolument rectilignes et, comme on ne peut les voir sur la surface, on les a rectifiées un peu en les dessinant. Elles poursuivent leur course indépendamment de la topographie des terrains qu'elles traversent, elles coupent vallées et montagnes (dans ce cas, les Alpes et les montagnes de Bohême). Cela tient évidemment à ce que les inégalités de la croûte terrestre sont très petites en comparaison de l'épaisseur de l'écorce. Ces lignes correspondent à d'anciennes vallées dont des parties subsistent encore et qui sont suivies par les rivières.

Dans la figure 10, qui représente les lignes géotectoniques aux environs de la mer Tyrrhénienne, d'après Suess, nous voyons quatre lignes, correspondant à des fissures de l'écorce. Ces lignes traversent les hautes chaînes de montagnes de la Sicile et de la Calabre, et elles convergent vers un point voisin des îles Lipari. Les lignes se prolongent sans doute au fond de la mer et vont rejoindre le centre d'effondrement, qui a donné naissance à la mer Tyrrhénienne. Cette partie du monde est l'une des plus éprouvées par des tremblements de terre. Il suffit de rappeler la succession des désastres de Messine et de la Calabre.

Une carte plus détaillée des fissures de la Calabre a été donnée par M. Hobbs. Comme M. Suess, cet auteur a joint les points où les tremblements de terre sont

les plus importants (voir fig 4a) Il a construit ainsi un réseau de lignes d'ébranlement qui ressemble beaucoup à un réseau géodotique Dans ce cas encore, les lignes de brisure traversent les montagnes et poursuivent leur course sous les profondeurs des mers

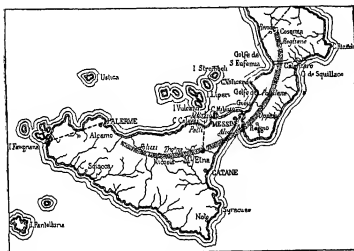


Fig. 10 — Lignes tectoniques dans les Calabres et la Sicile, d'après Suess

Ces lignes ressemblent extrêmement à celles que l'on appelle les canaux de Mars Schiaparelli, qui les a découverts les décrit comme complètement semblables à un réseau de lignes de mire construites pour des mesures géodésiques De cette manière, dit-il, la nature a tracé un excellent réseau pour la construction des cartes martiennes (voir fig 4b). La parfaite analogie de ces lignes, dessinées par M Hobbs, avec les canaux de Mars est évidente

Un certain nombre d'entre ces canaux se présentent sous la forme de lignes doubles parallèles. Dans la carte de M. Hobbs, on trouve un grand nombre de lignes géotectoniques doubles et parallèles. Parfois on rencontre même des lignes parallèles triples, dont on n'a pas encore trouvé sur Mars l'équivalent.

Ce furent spécialement les lignes doubles qui, sur Mars, semblaient absolument énigmatiques. On a été jusqu'à faire l'hypothèse que la refraction de l'atmosphère martienne donnerait des images doubles d'objets simples. Cette explication, si risquée en elle-même, est complètement ruinée par le fait qu'une minorité des canaux seulement apparaît double, comme cela se présente aussi pour les lignes géotectoniques de Hobbs.

M. Lowell exprime l'opinion que si les canaux étaient des crevasses — idée émise pour la première fois par Fizeau, qui pensait que les canaux étaient des fissures dans la glace dont il supposait Mars couverte — celles-ci ne pourraient être aussi étendues que le sont les canaux, par exemple Phison (3 620 kilomètres). Nous connaissons un grand nombre d'exemples de fissures terrestres. Quelques unes sont très courtes, par exemple celles qui ont été produites dans le plateau de Balpakram, dans l'Inde, par un tremblement de terre en 1897 (fig. 11). D'autres sont plus longues, par exemple une fissure produite à Midou, Japon, par un tremblement, en 1891 (fig. 12). Une très longue fissure, atteignant plus de 600 kilomètres, fut le point de départ du grand tremblement qui détruisit San Francisco en 1906. Plus longue encore (3 660 kilomètres) est la ligne géotectonique qui court le long de la côte ouest de l'Amérique du Sud, presque rectilignement depuis Atica jusqu'au

détroit de Magellan. Cette ligne est aussi étendue que le canal Phison et surpasse tous les autres canaux de Mars.



Fig 11 — Fissures irrégulières dans le plateau gréseux de Balpakram dans l'Inde, 1907

Il y a une circonstance, pour ainsi dire accidentelle, qui contribue à augmenter la similitude des lignes géotectoniques et des canaux de Mars. On ne voit pas les lignes géotectoniques, on connaît seulement les régions où les tremblements de terre ont été les plus violents. Si l'on joint ces points un peu indéterminés par des lignes, on les trace rectilignement, à la condition que leur direction générale puisse être représentée à peu près par une droite. De même on ne voit pas les canaux très distinctement, mais on a une impression générale de leur direction, que l'on représente naturellement par une ligne droite. Le savant italien Cerulli, qui observa Mars, voyant là, au

lieu de canaux, de petites taches sombres placées à peu près le long des lignes droites comme les perles d'un chapelet. Cette observation a été hautement confirmée par M. Antoniadi qui a fait ses observations à Juvisy et à Meudon en 1909. La figure 5 est une reproduction de son dessin. On voit le lac du Soleil, qui est peut-être l'objet le plus observable sur Mars, joint à la mer de deux côtés par des lignes noires, canaux qui s'élargissent en certains endroits sous forme de « lacs ». On y voit même un canal double formé de tels lacs. On observe aussi dans ce dessin d'autres détails très intéressants. Dans la « mer du Sud » qui est la partie sombre autour du pôle Sud, on voit des lignes plus foncées. Ce sont des canaux qui traversent la mer, ils ont été observés la première fois par M. Lowell (voir fig. 8*b*). On voit une partie blanche au pôle Nord (en bas) où la neige ne disparaît jamais et une autre partie semblable dans le voisinage du pôle Sud, qui est pourtant lui-même libre de neige. Ces parties doivent être le siège d'une formation de glaciers qui doivent être beaucoup moins volumineux que ceux qui existent sur Terre. Tout près du centre de la figure on aperçoit le « lac de Phénix », qui est dégelé seulement sur une très petite partie et en outre couvert de neige.

On a admis autrefois que les pôles de Mars doivent posséder un climat plus doux que les pôles terrestres, parce qu'on vit distinctement comment la neige disparaissait de son pôle sud, tandis que la glace est permanente autour de nos pôles. On observe aussi comment, à mesure que la neige disparaît, les parties voisines de la calotte polaire se colorent en bleu foncé (fig. 8*a*, 13 et 14). On vit dans cette coloration l'indice d'une surface d'eau. Les canaux voisins de cette bordure, qui s'étaient desséchés pen-



dant l'hiver, prirent aussi un ton bleu sombre, et cette coloration se propagea avec une vitesse d'environ 80 kilomètres par jour (d'après Lowell) jusqu'à

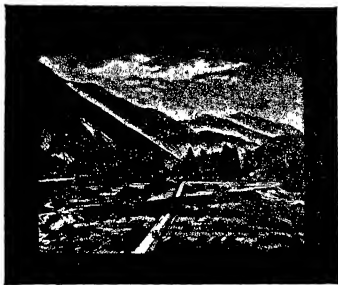


Fig 12 — Fissure produite par le tremblement de terre du 20 octobre 1891 à Midori, Japon. La fissure est longue de 65 kilomètres. Le déplacement vertical atteint jusqu'à 6 mètres de hauteur.

l'équateur et dépassa cette ligne en conservant à peu près la même vitesse. Tout sembla indiquer que la température moyenne de Mars est d'environ  $10^{\circ}$  C et à peu près la même au pôle qu'à l'équateur.

Cette idée fut corroborée par le fait que les grands maîtres de l'analyse spectrale, Huggins en Angleterre, Janssen en France et Vogel en Allemagne, conclurent de leurs observations qu'il y a de la vapeur d'eau

en quantité considérable sur notre planète voisine Keeler et Campbell en Amérique et Marchand en France, qui firent leurs observations dans des circonstances beaucoup plus favorables (aux observations de Lick et du pic du Midi, à des hauteurs de 1 283 et 2 860 mètres au-dessus de la mer), furent hors d'état de déceler l'indication de la moindre trace d'eau dans le spectre de Mars. Dans de tels cas, on compare le spectre de Mars avec celui de la Lune où



Fig. 43. — Vue de la calotte polaire australe de Mars le 10 juillet 1909

il n'y a pas de vapeur d'eau. Les lignes d'absorption caractéristiques de la vapeur d'eau dans le spectre de la Lune sont d'origine complètement tellurique. Il faut observer les deux astres quand ils ont la même hauteur dans le ciel, pour que la ligne de vision soit de la même longueur dans notre atmosphère dans les deux cas. On doit aussi observer les deux spectres simultanément (autant que possible) pour être bien certain que la teneur en vapeur d'eau dans l'atmosphère sera la même dans les deux cas.

Pour élucider cette intéressante question, M. Shipper, le célèbre collaborateur de M. Lowell, élabore une méthode photographique, dans laquelle il em-

ploya les plaques les plus sensibles que la technique photographique met à notre disposition. Il prit alors quelques photographies, durant les mêmes nuits, des spectres de Mars et de la Lune (à la même hauteur). Il fit ses observations dans le désert d'Arizona à l'observatoire de Flagstaff (2 200 mètres au-dessus de la mer) où il y a très peu de vapeur d'eau atmosphérique. Les observations furent exécutées dans la saison



Fig. 14 — Photographie de Mars par M. Lampland, montrant que les canaux et les lacs de Mars ne dépendent pas de phénomènes subjectifs.

la plus froide, janvier et février, l'an 1908. A cette époque, l'air, au lieu de l'observation, contenait seulement 2 gr 8 de vapeur d'eau par mètre cube. Les photographies des spectres indiquèrent pour Mars une absorption plus grande dans la bande spectrale  $\alpha$ , due à la vapeur d'eau, que pour la Lune.

Ces observations furent l'objet des calculs de M. Véry, qui arriva à la conclusion que le chemin parcouru par le rayon solaire dans l'atmosphère de Mars contenait 1,75 fois plus d'eau que le chemin

parcouru par le même rayon dans l'atmosphère terrestre. J'ai calculé que la quantité d'eau, à la surface de Mars, était dans ces circonstances d'environ 2 gr 14 par mètre cube. Cette teneur en vapeur d'eau correspond à une température de  $-10^{\circ}\text{C}$ , si la vapeur est saturée. Mais, comme le climat de Mars est, selon toute probabilité, analogue à celui de nos déserts, j'ai supposé que l'humidité relative à la surface de Mars n'est que de 31 0/0, ce qui correspond à l'humidité dans les déserts de l'Utah pendant l'été. D'après cela, la température au point où Mars a été observé ne serait guère que  $+3^{\circ}\text{C}$  environ à midi et dans l'été. D'après ce résultat, la présence d'une végétation abondante sur Mars — opinion soutenue par M. Lowell — paraît être déjà impossible.

Il est naturel que M. Campbell, qui avait déjà employé la méthode photographique avant M. Slipher, ait voulu se convaincre de l'exactitude des résultats obtenus par ce savant. M. Campbell avait examiné d'autres bandes d'absorption que celle qu'observa M. Slipher, sans trouver la moindre indication de la présence de l'eau dans l'atmosphère de Mars. Il saisit l'occasion opportune d'observer Mars dans des conditions particulièrement propices, durant l'opposition de cette planète pendant l'automne de 1909 (août et septembre). Il organisa, grâce à la subvention d'un mécène américain, M. Crocker, une expédition au sommet de la plus haute montagne, Mount Whitney (4 420 mètres), des États-Unis de l'Amérique du Nord. Pendant les observations, une violente tempête de 25 mètres par seconde sévissait par une température inférieure à zéro. C'est dans ces conditions plutôt pénibles que M. Campbell exécuta son programme.

Ces conditions furent, d'autre part, favorables aux résultats, parce que la teneur en vapeur d'eau dans

l'atmosphère était très insignifiante. après dix heures du soir, elle variait de 0 gr. 5 à 0 gr. 9 par mètre cube. La tempête garantit aussi une certaine homogénéité dans la composition des couches aériennes. Les deux astres observés, la Lune et Mars, avaient aussi, cette fois, à peu près la même hauteur dans le ciel. Des observations furent exécutées alternativement sur la Lune et sur Mars, mais aucune différence dans l'intensité de l'absorption ne put être observée sur les photographies spectrales des deux astres, aussi bien dans la bande  $\alpha$  que dans les autres bandes d'absorption de la vapeur d'eau.

Différentes mesures dues à M. Campbell ainsi qu'à M. Shipher semblent indiquer que l'on aurait dû observer une différence sensible si la quantité d'eau traversée par le rayon solaire sur Mars avait été de l'ordre de grandeur de la quantité de vapeur d'eau traversée par le même rayon dans l'atmosphère terrestre. De là cette conclusion que la teneur en eau à la surface de Mars, dans les circonstances observées, ne put guère dépasser 0 gr. 4 par mètre cube. Cela correspond à une température de  $-28^{\circ}$  C. si l'air est saturé, à environ  $-17^{\circ}$  C. dans un climat très aride. Si même l'aridité était deux fois plus prononcée (15 0/0 d'humidité relative) que dans les déserts de la Terre, la température ne serait guère que de  $-8^{\circ}$  C.

La température dans les déserts martiens, qui sont caractérisés par une couleur jaune rouge, qui est aussi communément celle du sable des déserts terrestres, doit être sujette à des variations énormes. C'est ainsi que cela se passe dans nos déserts où l'oscillation diurne de la température du sol s'élève à  $30^{\circ}$ . Il est donc possible, qu'à midi, en été, la température du sol martien puisse s'élever au-dessus du point de congélation de l'eau. Durant la nuit, le froid doit être

très âpre. Durant le jour, la température de l'air doit s'abaisser à cause des courants qui doivent se produire très aisément dans l'air léger, la pression de l'atmosphère martienne a été estimée au dixième environ de celle de l'atmosphère terrestre. Quand le soleil s'abaisse sur le ciel, les petites quantités d'eau que contient l'atmosphère se refroidissent et donnent naissance à un brouillard léger qui couvre les parties équatoriales à une distance qui dépasse de 45° le point où le Soleil se trouve au zénith.

La quantité de vapeur d'eau atmosphérique est en général insuffisante pour la production des nuages. Dans quelques cas assez rares, on a pourtant observé des formations auxquelles on a attribué cette origine.

L'observation d'une excroissance sur le bord de la planète a été faite quelques fois, par exemple par Molesworth en 1891. Le dessin qui se rapporte à ce nuage est reproduit dans la figure 6.

Par contre, on observe souvent des nuages jaunes, évidemment dus à de la poussière fine et qui couvrent une grande partie de la surface martienne à l'observateur. Un dessin représentant une observation de ce genre due à M. Antoniadi est reproduit ici. La partie qui est indiquée comme couverte d'un nuage jaunâtre est connue pour présenter beaucoup de détails que la poussière jaune rendait invisibles à l'observateur (voir fig. 7).

Dans nos déserts, de tels nuages de poussière sont entraînés par des tempêtes, et la poussière fine ne disparaît qu'après plusieurs jours de calme, ainsi que l'observa M. Hedin, en Turkestan. Cette poussière fine provient de l'effritement éolien, qui lme les rochers, de sorte que ceux-ci produisent une poussière extrêmement fine. Du reste le rapide réchauffement

des rochers par les rayons solaires, qui ne sont pas tempérés par une atmosphère absorbante doit transformer les montagnes en ruines, et les user comme cela se passe dans les déserts de l'Asie. Cette action doit aplanir les chaînes montagneuses de Mars, en l'absence de rivières qui en modeleraient les contours, de sorte que la déclivité des montagnes doit se réduire en une rampe très légère de plateaux. Les observations s'accordent à signaler l'absence de chaînes montagneuses sur Mars, mais il serait très prématuré d'en conclure, comme on le fait parfois, que le sol y est nivelé d'une manière si complète que de l'eau pourrait, par exemple, y être conduite à l'aide de canaux d'un point quelconque à un autre. Au contraire, il est assez vraisemblable que les différences de niveau sur Mars sont comparables à celles qui existent sur la Terre.

Dans l'intérieur des déserts asiatiques, comme dans la Perse et dans le Turkestan, la pluie, en tombant, rassemble la poussière fine et en forme une pâte demi-solide, qui se meut lentement à la façon d'un glacier vers des dépressions de l'écorce. Cette pâte s'accumule ainsi dans de grands lacs de bone, le plus grand est le « Grand Khévi », de Perse, dont la superficie est de 53 000 kilomètres carrés (environ la surface du lac Michigan). Ce lac pâteux se dessèche ensuite sur la surface à la faveur d'une forte évaporation en déposant des couches épaisses de sels divers, entre autres des carbonates et des chlorures de chaux et de sodium. La présence d'assez grandes quantités d'oxyde de fer donne à la surface une teinte gris jaunâtre. Dans les déserts qui viennent d'être cités il n'y a pas d'autres lacs.

Les conditions martiennes doivent être assez semblables. La poussière sableuse se ramasse dans les

vallées, qui suivent les lignes d'ébranlement, comme sur la Terre. L'humidité qui se condense durant les nuits sur la surface refroidie doit, quand le sol se réchauffe sous l'influence des rayons solaires, filtrer lentement vers les dépressions et en humecter la poussière. D'autre part, des sources chaudes, qui drainent de l'eau et des exhalations de l'intérieur de la planète, doivent surgir en des points situés le long de ces fissures, comme cela se produit sur la Terre. Ces exhalations ont un certain pouvoir réducteur : entre autres gaz, ils contiennent de l'hydrogène sulfuré. Ce gaz transforme les sels de fer en sulfures d'une couleur bleu verdâtre foncé. Cette couleur, qui est caractéristique des canaux et des lacs martiens, l'est également des Khévir de la Perse. Le plus grand Khévir de Mars se trouve autour du pôle Sud, où il forme la mer australe. Ce Khévir doit être congelé jusqu'au fond. Il doit être parcouru de fissures comme les mers terrestres. Par conséquent on doit encore observer des canaux dans ces parties, ce qui correspond bien à la réalité.

Dès lors, on comprend que des canaux qui n'avaient pas été observés précédemment se révèlent à l'observation. Les bonnes conditions pour observer Mars se reproduisent environ tous les deux ans à l'opposition de la planète. C'est ainsi que M. Lowell observa à la dernière opposition (1909), qui était favorable aux observations, des canaux qu'il n'avait pas vus lors des oppositions précédentes. Les nouveaux canaux sont décrits comme supérieurs aux autres formations de même espèce qui les avoisinent, par leur grandeur et leur netteté, de sorte que M. Lowell ne doutait pas qu'il eût observé là quelque chose de complètement nouveau. Evidemment, il s'était produit un tremblement de la croûte martienne de-



puis la dernière observation. Ce tremblement avait ouvert les fissures obstruées par lesquelles des masses abondantes d'eau et de gaz avaient pu s'élever jusqu'à la surface et humecter le Khévir qui, en cet endroit, avait été auparavant couvert par le sable rougeâtre des déserts, transportés là par le vent.

Les fissures dans la croûte martienne se retrouvent partout, même dans les régions polaires. Dans l'hiver, les pôles se couvrent de neige, qui disparaît au printemps et en été. Si des gaz chauds montent jusqu'à la surface, dans ces régions, durant l'hiver, ils se condensent bientôt et accroissent dans leur voisinage les formations de neige. La fissure elle-même peut peut-être demeurer ouverte, mais sa largeur est si petite que nous ne pouvons l'observer. Mais, quand vient l'été, les gaz chauds aident le soleil à liquéfier les parties qui environnent les fissures et le Khévir prend dans leur voisinage la teinte sombre qui s'étendra plus tard aux parties plus éloignées. Ainsi s'explique une observation de M. Jarry-Desloges qui vit un canal avec un lac, dans la région polaire australe couverte de neige, le 10 juillet 1909 (voir fig. 13).

Nous avons vu comment les déterminations de Campbell nous conduisirent à supposer que l'humidité de l'air dans Mars correspond à une température d'environ  $-28^{\circ}$  C. à l'équateur. Nous avons un autre moyen de déterminer la température. Ce moyen est basé sur la connaissance de la quantité de la chaleur qui rayonne du Soleil et a été employé pour la première fois par M. Christiansen. La quantité de chaleur reçue par un corps qui est distant du Soleil comme l'est la Terre est d'environ 2,5 calories par centimètre carré et par minute, à la distance de Mars, cette quantité de chaleur tombe à environ 1,1 calorie. On suppose seulement dans ce calcul que

la température résulte de ce que le rayonnement total de la planète vers le vide est égal à celui qui provient du Soleil. Il doit bien en être ainsi, parce que l'état est depuis longtemps stationnaire sur Mars comme sur la Terre. Ce calcul conduit pour Mars à une température moyenne de  $-37^{\circ}\text{C}$ . Pour la Terre, la différence entre la température moyenne ( $16^{\circ}\text{C}$ ) et celle des régions équatoriales ( $20^{\circ}$  latitude Nord, où il fait le plus chaud) pendant le mois le plus chaud de l'année (juillet,  $28^{\circ}1$ ), est de  $12^{\circ}\text{C}$ . D'après ce calcul, nous devons dès lors supposer, dans les parties observées par M. Campbell, une température moyenne d'environ  $12^{\circ}\text{C}$ , supérieure à la moyenne  $-37^{\circ}\text{C}$ , c'est-à-dire de  $-23^{\circ}\text{C}$ . Nous avons trouvé d'après Campbell que, pour le jour, la température était environ  $-17^{\circ}\text{C}$ , pour la nuit nous avons donc environ  $-33^{\circ}\text{C}$ . La température nocturne n'est pas très différente de celle ( $-28^{\circ}\text{C}$ ) qui correspond à la saturation complète en vapeur d'eau, elle est un peu inférieure, ce qui revient à dire qu'une condensation doit se produire durant la nuit, dans ces régions équatoriales, pendant l'été. C'est bien ainsi, comme nous l'avons dit plus haut, que les choses se passent on voit un brouillard léger envelopper les régions équatoriales quand le Soleil est à moins de  $45^{\circ}\text{C}$  au-dessus de l'horizon.

On voit que la détermination de la température, d'après la méthode employée par M. Christiansen, s'accorde bien avec les mesures de Campbell. Il n'est peut-être pas nécessaire de rappeler que les deux méthodes ne conduisent qu'à des valeurs grossièrement approximatives, de sorte que des erreurs de 5 ou même de  $10^{\circ}\text{C}$  sont bien possibles.

Si l'air de la Terre n'absorbait pas ou ne rejetait pas les rayons solaires par suite de la présence de

substances absorbantes — eau, acide carbonique et poussières — les régions polaires recevraient plus de chaleur, pendant les trois mois d'été, que toute autre partie de la Terre. D'après les calculs de Wiener, le pôle recevrait environ 20 0/0 de chaleur par centimètre carré en plus de l'équateur.

Ces circonstances sont encore plus prononcées pour Mars que pour la Terre, parce que l'obliquité du plan équatorial par rapport à l'écliptique est plus grande pour Mars que pour la Terre. L'air de Mars est très transparent et privé de nuages, de sorte que la condition théorique semble bien être remplie. En d'autres termes, la région polaire est sans doute plus chaude en été que les autres parties de la planète. Au commencement la neige fond ou s'évapore en majeure partie. La partie liquéfiée humecte les régions du Khévir polaire qui étaient auparavant couvertes de neige, et ces régions prennent un aspect sombre, mais comme la pression atmosphérique est basse, l'évaporation se fait dix fois plus vite que sur la Terre, à la même température. La vapeur est entraînée par les courants d'air ascendants qui résultent de l'échauffement dû au rayonnement solaire. Une sorte de distillation se produit ainsi entre le pôle que le Soleil illumine et celui qui s'en cache. La différence de température entre ces deux parties qui sont la plus chaude et la plus froide de Mars doit atteindre environ 70° C. A ce fait contribue non seulement la grande obliquité de l'axe martien, mais aussi la durée des saisons martiennes, qui sont près de deux fois plus longues (1,88) que les saisons terrestres.

Les Khévirs desséchés et refroidis attirent, par leurs sels inclus, la vapeur d'eau qui vient du pôle, et il se forme des solutions salines. Il est probable que le chlorure de sodium joue sur Mars, comme

dans les déserts de la Terre, le rôle prépondérant. Les solutions de chlorure de sodium concentrées ont un point de congélation de  $-22^{\circ}$  C. Il n'est donc pas nécessaire que la température des « canaux » s'élève jusqu'à zéro pour qu'ils se dégèlent et deviennent sombres. Si nous supposons la présence de chlorure de calcium, la température de congélation est de  $-55^{\circ}$  C, température extrêmement basse. La partie humectée prive l'air d'une partie de son humidité, de telle sorte qu'un nouvel afflux est nécessaire pour que les parties plus distantes du canal refroidi s'humectent à leur tour. Il est probable que ce procédé est la cause du lent progrès de l'assombrissement des canaux. Finalement l'eau va vers le pôle sombre et ne rentre dans la circulation qu'une demi année plus tard. Le même jeu se reproduit ensuite en sens inverse : refroidissement, congélation et disparition de la couleur sombre des canaux khévirs.

---

## TABLE DES MATIÈRES

---

	Pages
La theorie moléculaire . . .	1
Les suspensions et les phénomènes d'adsorption	20
L'énergie libre	43
Les atmosphères des planetes	73
Les conditions physiques de la planete Mars	93

---